

RESEARCH REPORT  
OF  
LABORATORY OF NUCLEAR SCIENCE  
TOHOKU UNIVERSITY

# 核 理 研 研 究 報 告

第 20 卷      第 1 号

1987 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の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20巻 第1号 目次

## I 原子核物理

- I-1 Out of Plane Measurement of the  $^{65}\text{Cu}(e, e'p_0)$  Reaction in the Giant Resonance Region ..... 1

(情教センター, 教養部\*, 核理研\*\*)

川添 良幸, 宮瀬 晴久\*, 坪田 博明\*

生井 克正\*\*, 野村 昌弘\*\*, 川原 英明\*\*

田中 陽\*\*, 玉江 忠明\*\*, 菅原 真澄\*\*

- I-2 Measurements of  $^{10}\text{B}(r, p)$  and  $^{10}\text{B}(r, pn)$  with Tagged Photons at  $E_r = 55 - 103$  MeV (II) ..... 6

(核理研)

須田 利美

- I-3  $^{24}\text{Mg}(r, \pi^+)^{24}\text{Na}$  反応によるスピン・アイソスピン反転型転移の研究 ..... 15

(教養部, ソウル大\*, 核理研\*\*)

坪田 博明, 成 百能\*, 庄田 勝房\*\*

佐々木 修\*\*, 遠山 伸一\*\*, 小林 毅範\*\*

加賀谷 聡\*\*, 竹下 邦和\*\*

- I-4  $^{89}\text{Y}(r, p_0)$  Cross Section Deduced from the  $(e, p_0)$  Reaction ..... 24

(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\*\*

## II 物性物理

- II-1 TOF Neutron Diffraction of Ice under Pressure ..... 35

(金 研)

神垣 知夫

## III 放射化学

- III-1 ビス(アセチルアセトナト)-銅(II)及びパラジウム(II)の  
ヘプタン/極性溶媒間の分配平衡: 二相の相互溶解の影響 ..... 41

(理学部化学)



	井村 久則, 目黒 義弘, 鈴木 信男	
Ⅲ-2	ホスホン酸エステルによるウランの液体膜輸送……………	52
	(選 研)	
	大橋 伸一, 中村 重人, 秋葉 健一	
Ⅲ-3	標準添加内標準法による大気浮遊塵の光量子放射化分析……………	61
	(核理研)	
	榎本 和義, 八木 益男	
Ⅲ-4	標準添加内標準法による土壌試料の光量子放射化分析……………	71
	(核理研)	
	榎本 和義, 八木 益男	
Ⅲ-5	機器光量子放射化分析法による環境試料中のタリウムおよびウランの定量……………	79
	(核理研)	
	榎本 和義, 八木 益男	
Ⅲ-6	阿武隈山地, 田人岩体の地球化学的研究……………	85
	(山形大, 理学部地学*)	
	田中 久雄, 吉田 武義*, 青木謙一郎*	
Ⅲ-7	東北日本弧, 鳴子火山および鬼首火山の地球化学的研究……………	99
	(教養部, 理学部地学*)	
	石川 賢一, 吉田 武義*, 生出 慶司	
	青木謙一郎*	
Ⅲ-8	釜石鉱山日峰・新山鉱床のスカルンにおける微量成分の移動……………	114
	(大阪府科学教育センター, 理学部地学*)	
	落合 清茂, 吉田 武義*, 青木謙一郎*	
Ⅲ-9	東北日本弧, 船形火山噴出物の地球化学的研究……………	131
	(理学部地学, 地質調査所*)	
	吉田 武義, 阿部 智彦*, 谷口 政碩*	
	青木謙一郎	
Ⅲ-10	東北日本, 蔵王火山噴出物の地球化学的研究……………	153
	(金沢大, 理学部地学*)	
	酒寄 淳史, 吉田 武義*, 青木謙一郎*	



III-11	東北日本，那須火山群噴出物の全岩化学組成について……………	165
	（理学部地学）	
	伴 雅雄，吉田 武義，青木謙一郎	
III-12	隠岐島後に産するアルカリ火山岩類の地球化学的研究……………	179
	（理学部地学）	
	徐 紅，吉田 武義，青木謙一郎	
III-13	伊豆・小笠原弧，福岡の場海底火山の地球化学的研究……………	202
	（理学部地学，海中公園センター*，東大海洋研**）	
	吉田 武義，藤原 秀一*，石井 輝秋**	
	青木謙一郎	
III-14	北海道，利尻火山噴出物の地球化学的研究……………	216
	（鹿児島大，理学部地学*，学習院大**）	
	小林 哲夫，吉田 武義*，福岡 孝昭**	
	青木謙一郎*	
IV	加速器・測定器	
IV-1	MWPCを用いた(e, $\pi$ )反応測定系……………	233
	（核理研，教養部*）	
	竹下 邦和，小林 毅範，加賀谷 聡	
	庄田 勝房，坪田 博明*	
IV-2	アルミニウム合金材の放射線腐食……………	240
	（核理研）	
	今野 収	
V	加速器・データ処理装置稼働状況	
V-1	昭和61年度マシン報告……………	251
	（核理研マシングループ）	
	小山田正幸，浦沢 茂一，栗原 亮	
	柴崎 義信，高橋 重伸，武藤 正勝	
V-2	データ処理装置稼働状況……………	255
	（核理研計測グループ）	
	大沼 忠弘，小田島明美，武藤 正勝	



VI 論文リスト.....	257
---------------	-----

Research Report of Laboratory of Nuclear Science  
Volume 20, Number 1, June 1987  
Content

I Nuclear Physics

- I - 1 Out of Plane Measurement of the  $^{65}\text{Cu} (e, e'p)$  Reaction in the  
Giant Resonance Region ..... 1  
Yoshiyuki Kawazoe, Haruhisa Miyase, Hiroaki Tsubota,  
Katsumasa Namai, Masahiro Nomura, Hideaki Kawahara,  
Akira Tanaka, Tadaaki Tamae and Masumi Sugawara
- I - 2 Measurements of  $^{10}\text{B} (\gamma, p)$  and  $^{10}\text{B} (\gamma, pn)$  with Tagged Photons  
at  $E_\gamma = 55-103$  MeV (II) ..... 6  
Toshimi Suda
- I - 3 Study of Spin-Isospin Flip Transitions in the  $^{24}\text{Mg} (\gamma, \pi^+) ^{24}\text{Na}$   
Reaction ..... 15  
Hiroaki Tsubota, Katsufusa Shoda, Osamu Sasaki,  
Shinichi Tohyama, Katsunori Kobayashi, Satoshi Kagaya  
and Kunikazu Takeshita
- I - 4  $^{89}\text{Y} (\gamma, p_0)$  Cross Section Deduced from the  $(e, p_0)$  Reaction ..... 24  
Haruhisa Miyase, Hiroaki Tsubota, Yoshiyuki Kawazoe  
and Tatsuo Tsukamoto

II Material Science

- II - 1 TOF Neutron Diffraction of Ice under Pressure ..... 35  
Tomoo Kamigaki

III Radiochemistry

- III - 1 Partition Equilibria of Bis (acetylacetonato) - Copper (II) and  
- Palladium (II) between Heptane and Polar Solvents : Effect of  
Mutual Solubility of the Two Phases ..... 41



Hisanori Imura, Yoshihiro Meguro and Nobuo Suzuki

III - 2	Liquid Membrane Transport of Uranium by Alkyl Phosphonic Acid Monoester .....	52
	Shinichi Ohashi, Shigeto Nakamura and Kenichi Akiba	
III - 3	Instrumental Photon Activation Analysis of Atmospheric Particulates by the Internal Standard Method Coupled with the Standard Addition Method .....	61
	Kazuyoshi Masumoto and Masuo Yagi	
III - 4	Instrumental Photon Activation Analysis of Soil Samples by the Internal Standard Method Coupled with the Standard Addition Method .....	71
	Kazuyoshi Masumoto and Masuo Yagi	
III - 5	Determination of Tl and U in Environmental Materials by Instrumental Photon Activation Analysis .....	79
	Kazuyoshi Masumoto and Masuo Yagi	
III - 6	Geochemistry of Tabito Composite Mass in the Abukuma Plateau .....	85
	Hisao Tanaka, Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki	
III - 7	Geochemistry of Narugo and Onikobe Volcano, Northeast Honshu Arc .....	99
	Ken-ichi Ishikawa, Takeyoshi Yoshida, Keiji Oide and Ken-ichiro Aoki	
III - 8	Transfer of Trace Elements in the Skarns of Nippo and Shinyama Ore Deposits Kamaishi Mine .....	114
	Kiyoshige Ochiai, Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki	
III - 9	Geochemistry of Funagata Volcano, Northeast Honshu Arc .....	131
	Takeyoshi Yoshida, Tomohiko Abe, Masahiro Taniguchi and Ken-ichiro Aoki	
III - 10	Geochemistry of Zao Volcano, Northeastern Japan .....	153
	Atsushi Sakayori, Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki	
III - 11	Geochemistry of Nasu Volcano, Northeastern Japan .....	165
	Masao Ban, Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki	
III - 12	Geochemistry of the Alkaline Volcanic Rocks from Oki-Dogo Island .....	179

	Xu Hong, Takeyoshi Yoshida and Ken-ichiro Aoki	
III - 13	Geochemistry of Fukutoku-Okanoba Submarine Volucano, Izu-Ogasawara Arc .....	202
	Takeyoshi Yoshida, Syuichi Fujiwara, Teruaki Ishii and Ken-ichiro Aoki	
III - 14	Geochemistry of Rishiri Volcano, Hokkaido .....	216
	Tetsuo Kobayashi, Takeyoshi Yoshida, Takaaki Fukuoka and Ken-ichiro Aoki	
IV	Accelerator and Instrumentation	
IV - 1	MWPC System for Magnetic Spectrometer on ( e , $\pi$ ) Experiment .....	233
	Kunikazu Takeshita, Katsunori Kobayashi, Satoshi Kagaya, Katsufusa Shoda and Hiroaki Tsubota	
IV - 2	Radiation Erosion of Aluminum Alloys .....	240
	Osamu Konno	
V	Status Report on the Accelerator and the Data Processing Systems	
V - 1	Status of the Electron Linac .....	251
	Accelerator Group	
	Masayuki Oyamada, Shigekazu Urasawa, Akira Kurihara, Yoshinobu Shibasaki, Shigenobu Takahashi and Masakatsu Mutoh	
V - 2	Status of the Data Processing Systems .....	255
	Instrumentation Group	
	Tadahiro Onuma, Akemi Odashima and Masakatsu Mutoh	
VI	List of Publications .....	257



# I. 原 子 核 物 理

## Out-of-plane Measurement of the $^{65}\text{Cu} (e, e' p_0)$ Reaction in the Giant Resonance Region

Yoshiyuki Kawazoe, Haruhisa Miyase<sup>†</sup>, Hiroaki Tsubota<sup>†</sup>,

Katsumasa Namai,<sup>††</sup>Akihiro Nomura,<sup>††</sup>Hideaki Kawahara,<sup>††</sup>Akira Tanaka,<sup>††</sup>

Tadaaki Tamae<sup>††</sup>, and Masumi Sugawara<sup>††</sup>,

*Education Center for Information Processing, Tohoku University,  
Kawauchi, 980 Sendai, Japan*

*College of General Education, Tohoku University, Kawauchi,  
980 Sendai, Japan*

<sup>††</sup>*Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University, Mikamine,  
982 Sendai, Japan*

The  $^{65}\text{Cu} (e, e' p_0)$  cross section at  $\phi_p = -90^\circ$  is measured at  $\theta_p = 0^\circ - 180^\circ$  in the giant resonance region. The obtained angular distribution shows the contribution of the quadrupole excitation.

Since the reaction mechanism is purely electromagnetic and known precisely, inclusive electron scattering has been proved to be a powerful tool to investigate multipole giant resonances. It, however, is known to have a notorious weak point that it cannot determine geometrically the multipolarity of the measured excitation. A specific nuclear model should always be introduced to fix it by comparing the momentum transfer dependence of the form factor.<sup>1)</sup>

On the other hand, photoreaction studies have also been done to decompose the multipole giant resonances.<sup>2)</sup> These results, however, are also somewhat model dependent and definite discussions are difficult.

Several theoretical studies have already been published concerning coincidence (exclusive) electron scattering.<sup>3-5)</sup> In principle, it is possible to determine geometrically the multipolarity of the excitation completely. Experimentally, Calarco et al.<sup>6)</sup> have done a preliminary study at Stanford on  $^{12}\text{C} (e, e' p)$  in



the giant resonance energy region. This result has been analyzed by Kleppinger and Walecka.<sup>7)</sup> Unfortunately, since their results are restricted within in-plane experiments, it is not satisfactory to separate various multipole components participating in the measured excitation.

Most of the other (e, e'p) experiments have been done to study the deep hole states<sup>8)</sup> and the low-lying levels.<sup>9)</sup> Among them the recent study at NIKHEF especially has achieved an extraordinarily high resolution and gives a very important contribution to understand the property of low-lying nuclear states.

In this note, we firstly report the out-of-plane (e, e'p) coincidence experiment in the giant resonance region at Tohoku University Electron Linear Accelerator Laboratory.

The coincidence cross section is generally expressed as a function of the azimuthal angle of emitted protons  $\phi_p$ <sup>3)</sup> as,

$$\sigma = \sigma_L + \sigma_T + \sigma_{LT} \cos \phi_p + \sigma_{TT} \cos 2 \phi_p . \quad (1)$$

Since we have selected a forward electron scattering at  $\theta_e' = 30^\circ$  to enhance the longitudinal scattering and  $\phi_p = -90^\circ$  to eliminate the longitudinal-transverse interference term, the measured cross section is almost purely longitudinal ;

$$\sigma \sim \sigma_L . \quad (2)$$

A self-supporting 9.6mg / cm<sup>2</sup> <sup>65</sup>Cu target, isotopically enriched to more than 98 %, was irradiated by 129 MeV continuous electron beam from the pulse beam stretcher of the Tohoku University 300 MeV Linear Accelerator.<sup>10)</sup> Scattered electrons were analyzed by a double focusing magnetic spectrometer and detected by triple coincidence multi-wire proportional counters and plastic scintillation counter for back-up system. Emitted protons were detected by surface barrier Si solid state detectors (SSD) and identified according to their pulse-heights. The experimental arrangement concerning the target and SSD is shown in Fig. 1. Each detector is set in the holder made by lead to reduce the counting rate due to back-ground and mounted on the SSD unit holder with interval of 30° on an azimuthal plane and it is possible to rotate this SSD unit holder against an azimuthal plane. Accordingly, seven data points on  $\theta_p$  are studied for a fixed  $\phi_p$  immediately.

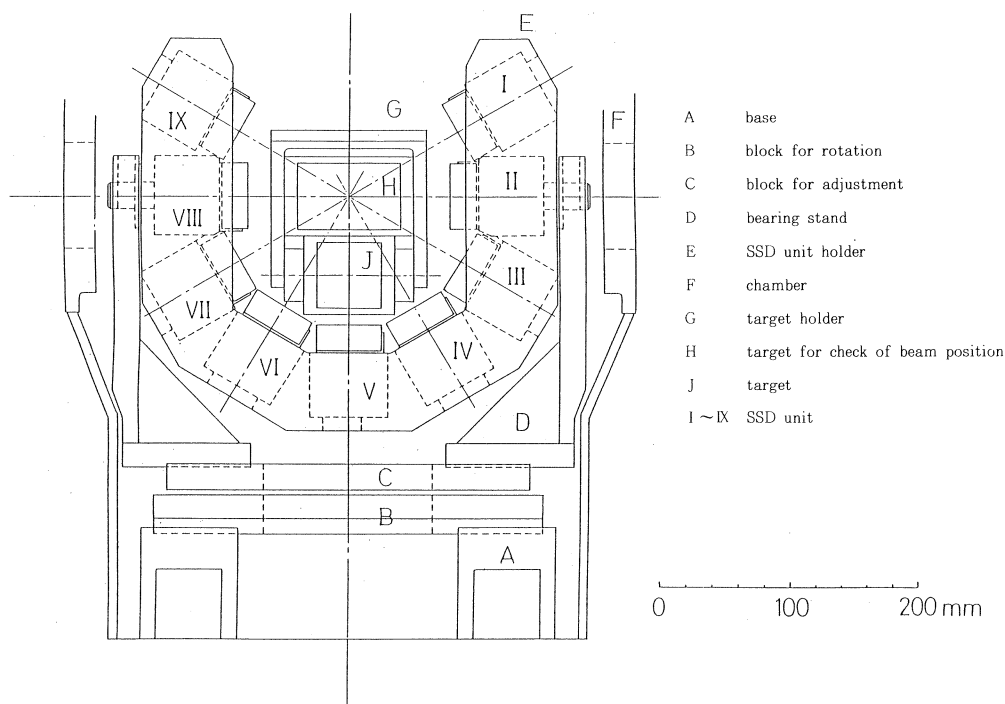


Fig. 1. Experimental arrangement concerning the target and solid state detector.

A typical missing energy  $E_m$  spectrum for  $13 < E_x < 18$  MeV after subtraction of accidental coincidence is shown in Fig. 2, where  $E_m = E_x - E_p - E_{REC}$ ;  $E_x$  the excitation energy,  $E_p$  the energy of emitted proton, and  $E_{REC}$  recoil energy. The observed peak at about  $E_m = 7.4$  MeV corresponds to the ground state in the residual nucleus Ni. The measured  $(e, e'p_0)$  cross sections obtained by summed-up the yield of protons around  $E_m = 7.4$  MeV are shown in Fig. 3 as a function of  $\theta$  for  $13 < E_m < 18$  MeV, which just corresponds to the giant resonance energy region in  $^{65}\text{Cu}$ .

The obtained angular distribution clearly shows an asymmetry with respect to  $90^\circ$ . Since if only the giant dipole resonance is excited, the  $90^\circ$  symmetry should hold. This observed large asymmetry strongly suggests the contribution of the other multipole transitions. Among them, only the electric quadrupole excitation is possible

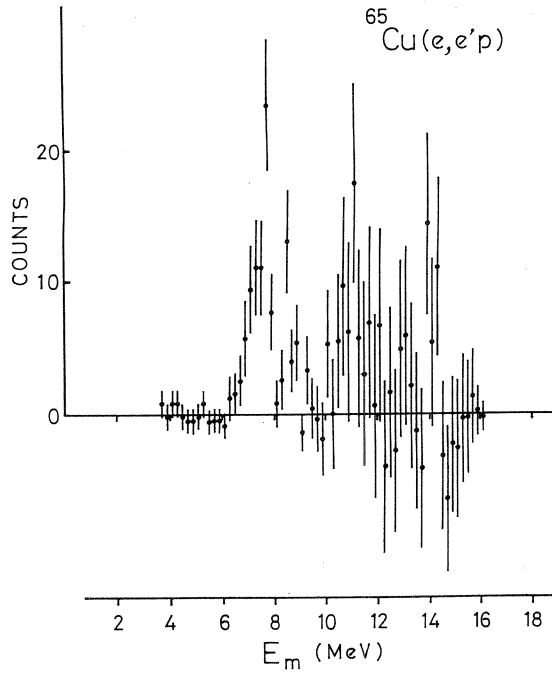


Fig. 2. Missing energy spectrum for  $13 < E_x < 18$  MeV after subtraction the effects of accidental coincidence.

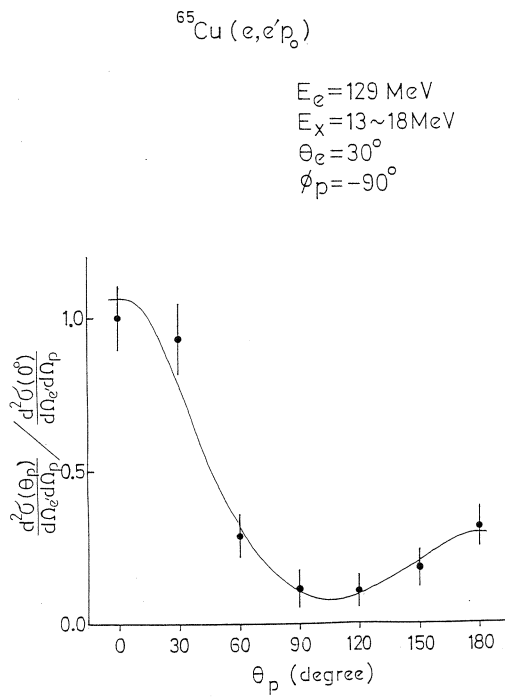


Fig. 3. The measured cross section.



under the present condition of small momentum transfer ( $q = 0.33 \text{ fm}^{-1}$ ).

The measured angular distribution shown in Fig. 3 is Legendre decomposed according to

$$\frac{d^2 \sigma(\theta_p)}{d\Omega_e' d\Omega_p} / \frac{d^2 \sigma(0^\circ)}{d\Omega_e' d\Omega_p} = a_0 \left[ 1 + \sum_{l=1}^4 a_l P_l(\cos \theta_p) \right], \quad (3)$$

and the obtained values of  $a_l$  together with the estimated uncertainties are,

$$\begin{aligned} a_1 &= 1.13 \pm 0.16 \\ a_2 &= 1.35 \pm 0.19 \\ a_3 &= 0.32 \pm 0.20 \\ a_4 &= 0.19 \pm 0.22 \end{aligned} \quad (4)$$

The present experiment is continued and the exhaustive results on the wider range of angular distribution in finer energy resolution and quantitative analysis concerning the geometrical multipole decomposition will be published in a succeeding report.

## References

- 1) Y. Kawazoe *et al.* : Phys. Rev. **33** (1986) 1917.
- 2) H. Miyase, H. Tsubota, Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : Nucl. Phys. **A 457** (1986) 109.
- 3) P. Pritchett, J. D. Walecka and P. Zucker : Phys. Rev. **184** (1969) 1827.
- 4) T. de Forest, Jr. : Ann. of Phys. **45** (1967) 365.
- 5) Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : *Proc. Sendai Conf.* (1977) p. 145.
- 6) J. R. Calarco : *Proc. of the 1980 RCNP Int. Symposium on Highly Excited States in Nuclear Reactions, Osaka*, p. 543.
- 7) W. E. Kleppinger and J. D. Walecka : Ann. of Phys. **146** (1983) 349.
- 8) V. Amaldi *et al.* : Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 341.
- 9) J. W. A. den Herder *et al.* : NIKHEF-K Bulletin **9** (1984).
- 10) T. Tamae *et al.* : IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-**30** (1983) 3235.

# Measurements of $^{10}\text{B}(\gamma, p)$ and $^{10}\text{B}(\gamma, pn)$ with tagged photons at $E_\gamma = 55 - 103$ MeV (II)

Toshimi Suda

*Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University*

Theoretical calculations based on two models for  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross section, Quasi Free Knockout (QFK) and Modified Quasi Deuteron (MQD) model, have been performed and compared with experimental results.

## § 1. Introduction

There still exists a confusion on the interpretation of  $(\gamma, p_0)$  and / or  $(\gamma, n_0)$  process at the photon energy region above the giant dipole resonance (GDR) but below the pion production threshold. These processes have been considered to give the informations on nucleon correlations in a nucleus. So far mainly two models have been proposed, based on one body interaction (QFK)<sup>1)</sup> and two body interaction (MQD)<sup>2)</sup> respectively. In this brief report, the results of these model calculations are presented and compared with  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections measured recently at the Laboratory of Nuclear Science of Tohoku University<sup>3)</sup>.

## § 2. Model Calculations

### 2.1 QFK model

This model assumes that a photon couples with one nucleon directly through its convection and magnetization current. The cross section is given as<sup>1)</sup>;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C(k_\gamma, \theta) \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{(2j+1)}{(2l+1)} \sum_m |\phi_{nljm}(\vec{q})|^2 \quad (1)$$

$$C(k_\gamma, \theta) = \eta \frac{\pi e^2}{2} \frac{k_N^2}{k_\gamma} \frac{dk_N}{dE_f} \left( \frac{P^2}{M^2} \sin^2 \theta + \frac{k_\gamma^2}{2M^2} \mu_N^2 \right) \quad (2)$$

where  $C(k_\gamma, \theta)$  represents a kinematical factor of this reaction,  $|\phi_{nljm}(\vec{q})|^2$  momentum density.  $k_\gamma, k_N$  are the momenta of the photon and detected nucleon,  $\theta$  is the emission

angle respectively.  $\eta$  indicates the effect of the imaginary part of the optical potential and is used that was given by Londergan and Nixon<sup>1)</sup>. Since the relatively small momentum of an incident photon ( $\sim 100\text{MeV}/c$ ), the conservation of momenta requires that the struck proton should be in higher momentum state ( $300\sim 400\text{MeV}/c$ ) in the initial state. So the  $(\tau, p_0)$  process has been considered to be sensitive to short range character in a nucleus. The momentum densities have been deduced experimentally up to  $1\text{ GeV}/c$  from  $(\tau, p_0)$  cross sections of several nuclei<sup>5)</sup> and qualitatively they have agreed with shell model wave functions for each nucleus. This experimental facts had been the base on the QFK model. But the measurements of  $(\tau, n_0)$  cross sections for  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^{12}\text{C}$  and  ${}^{16}\text{O}$  have shown the similarity in size with the  $(\tau, p_0)$  cross sections in this photon energy region<sup>6-8)</sup>. This simple QFK model obviously fails to explain the experimental data because of a lack of charge of a neutron. Boffi *et al*<sup>9)</sup> have indicated the importance of the correct treatment of the center-of-mass motion for  $(\tau, n_0)$  cross sections. They have shown that this correction makes a great contribution to  $(\tau, n_0)$  cross sections, and roughly succeeded to reproduce a magnitude of experimental  $(\tau, n_0)$  cross sections.

## 2.2 MQD model

The quasi deuteron model originally proposed by Levinger<sup>10)</sup> was modified by Schoch in order to give the expression for  $(\tau, p_0)$  and  $(\tau, n_0)$  cross sections<sup>2)</sup>. Since the quasi deuteron model assumes that a photon interacts with a pn pair (quasi-deuteron) in a nucleus, it is natural to derive the similarity of magnitude of  $(\tau, p)$  and  $(\tau, n)$  cross sections. But a strict requirement should be fulfilled for  $(\tau, p_0)$  and  $(\tau, n_0)$  processes. It is that the residual  $(A-1)$  nucleus has to remain in its ground state after emitting one nucleon. This requirement means that the associated nucleon contributing to the photoabsorption must accept only transferred momentum without acquiring energy from the photon. Schoch took this probability into his model as the form factor of the residual nucleus. The expression of this model is ;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{L}{A} N^2 Z_s \frac{d\sigma^{\text{CM}}}{d\Omega} J \cdot P_s \left| \int d^3p \cdot \phi(p) \cdot F_{A-1}(q) \right|^2 \quad (3)$$

where the constant  $L$ ,  $N$ ,  $Z_S$  and  $A$  are Levinger parameter, a number of neutron, proton number in outer subshell, and mass number respectively.  $J$  is a transformation Jacobian of the deuteron photodisintegration cross sections  $\frac{d\sigma}{d\Omega}^{\text{CM}}$  from the center-of-mass system to the laboratory system.  $P_s$  corrects the difference of the phase space, which is given in appendix.  $\phi(p)$ ,  $F_{A-1}(q)$  are the bound state wave function of the proton and the form factor of the neutrons in the residual nucleus.

The theoretical calculations based on microscopic treatment have been done by Gari and Hedach<sup>11)</sup>. They have taken into account the effects of nucleon correlation and meson exchange currents, and pointed out that the meson exchange currents play an essential role for photonuclear reactions in photon energy region above the GDR.

### § 3. Results and Discussions

Since the cross sections of the QFK model using harmonic oscillator (H.O.) wave function have been already given in ref. 3, I present here the results of a Woods-Saxon wave function. The potential parameters used were those determined by the electron scattering experiments<sup>12)</sup>. The momentum density distribution are shown in figure 1 as the solid curve. An arrow in this figure indicates a momentum region where  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  process can probe in our experimental conditions. As a reference the cross sections of  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  by Mori et al.<sup>4)</sup> are also presented by open circles in figure 2 and the results of the QFK model with the Elton-Swift wave function<sup>13)</sup> are shown as the dashed curve.

In the MQD model calculation for  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross section, the deuteron photodisintegration cross section by DePascale et al.<sup>14)</sup> were adopted and 5.6 was used as the Levinger parameter of  $^{10}\text{B}$  nucleus as suggested by Tavaras et al.<sup>15)</sup>. The bound state wave function of H.O. were used and the neutron form factor was approximated by the expression of the charge form factor of  $^{10}\text{B}$ <sup>16)</sup>. The absolute magnitude of the calculated cross sections were determined by experimental  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross section at  $E_\gamma = 60$  MeV and  $\theta_p = 65^\circ$ , as done by Schoch in the case of  $^{16}\text{O}(\gamma, p_0)$  and  $(\gamma, n_0)$  cross sections.

The results of the QFK model in figure 2 (the solid curve) are somewhat



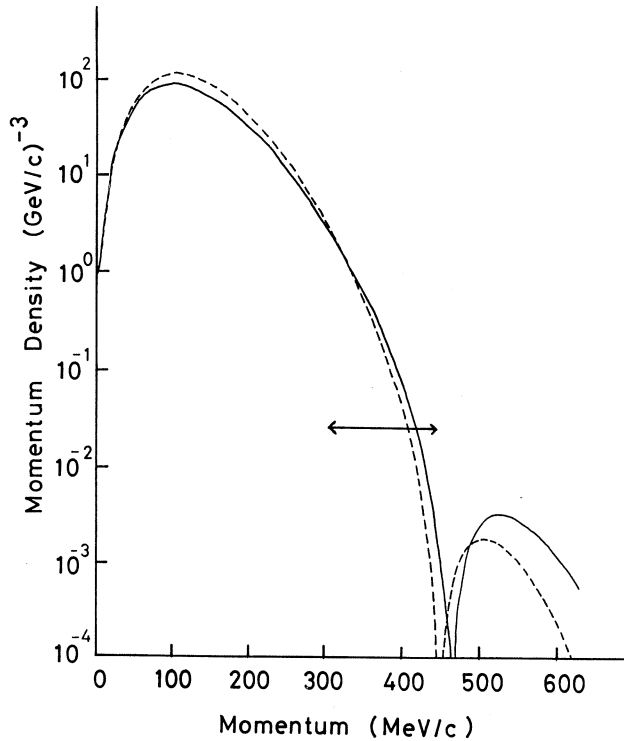


Fig. 1. The solid curve is the  $1p_{3/2}$  momentum distribution for  $^{10}\text{B}$  nucleus whose parameters have been determined by Gamba et al.. An arrow in this figure indicates a momentum region where  $^{10}\text{B}(\tau, p_0)$  process in our experimental conditions can probe on the assumption of the QFK model. The dashed curve is the  $1p_{3/2}$  Elton-Swift momentum distribution of  $^{12}\text{C}$ .

larger than the data particularly at lower gamma energies for all proton emission angles and the  $E_\gamma$  dependence seems to be stronger than data. The MQD results (the dot-dashed curve) also do not reproduce the slope of the data. These discrepancies may indicate the necessity of the improvement of the models. But it should be stressed that the MQD model is necessary to be normalized by  $^{10}\text{B}(\tau, p_0)$  data, so the measurement of  $^{10}\text{B}(\tau, n_0)$  cross sections is essential to make any conclusion on this model. It is difficult to discriminate these models by  $^{10}\text{B}(\tau, p_0)$  data alone in the present state.

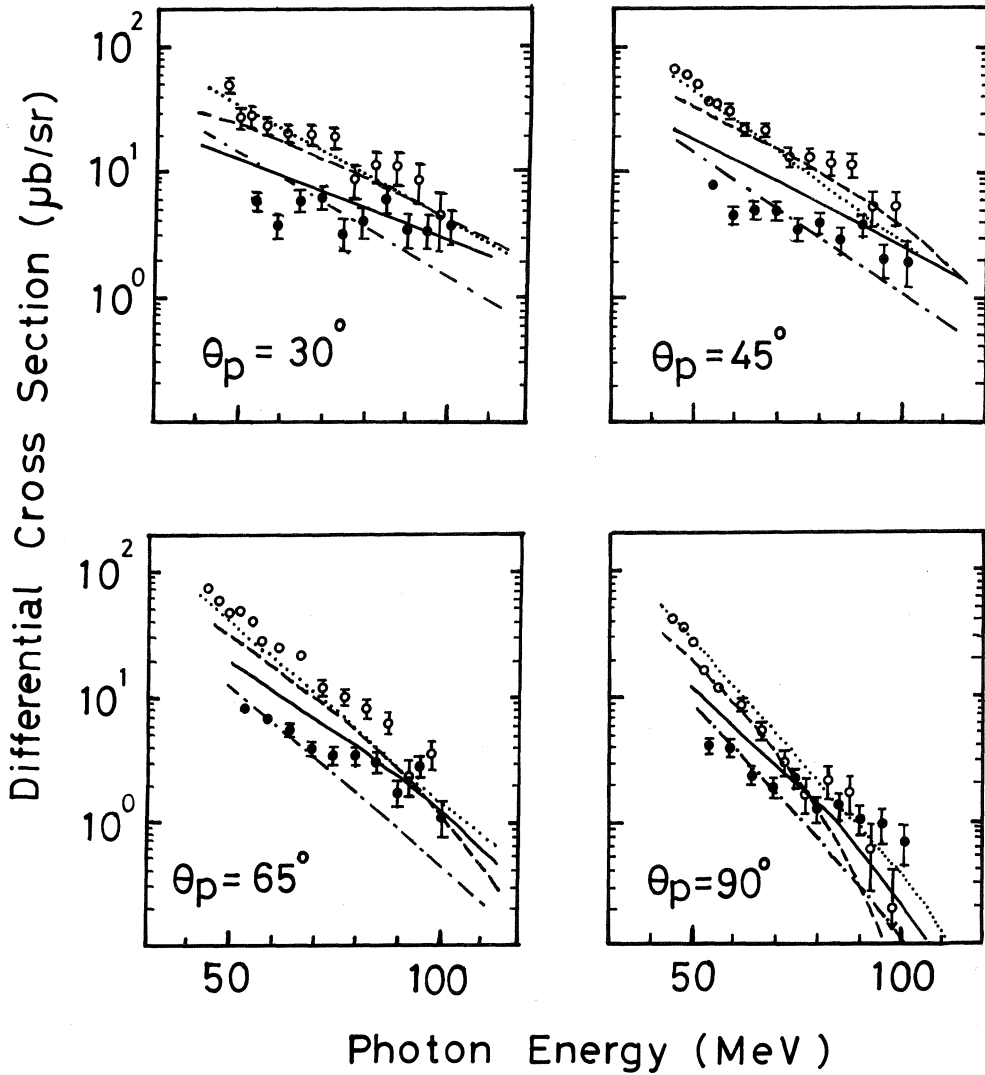


Fig. 2. The differential  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections (solid circles) and  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  (open circles) with the results of model calculations. The results for  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  of the QFK and MQD model are shown as the solid and the dot-dashed curve respectively. The dashed and dotted curve show the results of the QFK and MQD for  $^{12}\text{C}(\gamma, p)$ .

When one compares  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  with  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  cross sections in figure 2, both have been measured under the same kinematical conditions, the difference of the  $E_\gamma$  dependence of these cross sections can be observed especially at backward angles. The  $E_\gamma$  dependence of  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections is not so stronger than that of  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  cross sections. One can see that the QFK model seems to reproduce the tendency of this difference, but the MQD model gives almost the same  $E_\gamma$  dependence for both nuclei. Here the dashed curve and dotted curve show the QFK and MQD model calculations for  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  cross sections respectively. The slope difference of the QFK between  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  and  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  comes from mainly the difference of momentum density distributions at the corresponding momentum regions shown in figure 2. Especially for high momentum component,  $1p_{3/2}$  wave function of  $^{10}\text{B}$  has large magnitude of momentum density compared with that of  $^{12}\text{C}$ . Even though the QFK model can not reproduce the magnitude of the data well, this model seems to explain the difference of the slope in terms of the difference of wave functions that have been determined by electron scattering experiments. On the other hand, the MQD model fails to show the difference of the slope. The  $E_\gamma$  dependence is mainly determined by the form factor because the deuteron photodisintegration cross sections do not depend on  $E_\gamma$  strongly. It suggests that the used form factors have similar dependence on transferred momentum. In this way, the difference of  $E_\gamma$  dependence of  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  and  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  seems to be a new source of information to study reaction mechanisms and nuclear structure. The measurement of  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections at higher  $E_\gamma$  and backward angles will be important as well as the measurement of  $^{10}\text{B}(\gamma, n_0)$ .

#### § 4. Conclusions

Two model calculations have been performed for  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections. Both models have not reproduced the trend of the measured cross sections so well. But the QFK model can show the difference of  $E_\gamma$  dependence of  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  and  $^{12}\text{C}(\gamma, p_0)$  cross sections particularly at backward angle, in terms of the difference of high momentum components of single particle wave functions.

It is necessary to extend the measurement of  $^{10}\text{B}(\gamma, p_0)$  cross sections at higher photon energies and larger (backward) angles where one can probe higher momentum components of single particle wave function in a frame of the QFK model. The measurement of  $^{10}\text{B}(\gamma, n_0)$  cross sections is also necessary to make conclusions on the MQD model.

### Appendix

The phase space correction factor expresses the volume difference of the phase space for  $d(\gamma, p)n$  and  $A(\gamma, p)A-1$  processes. Generally a cross section is given as

$$\sigma \sim |M|^2 \cdot dQ \quad (\text{A} \cdot 1)$$

where  $M$  is the transition matrix element which contains the physical informations,  $dQ$  is the phase space volume of the final state. Schoch approximately substituted  $M$  of  $A(\gamma, p)A-1$  reaction with the deuteron photodisintegration process. The phase space correction factor should be considered when one employs the deuteron photodisintegration cross sections for  $A(\gamma, p_0)A-1$  process. In  $a + b \rightarrow c + d$  process, the phase space volume of the final state can be expressed as

$$dQ = (2\pi)^4 \delta^4(k_a^\mu + k_b^\mu - k_c^\mu - k_d^\mu) \frac{d^3 k_c}{(2\pi)^3 2E_c} \cdot \frac{d^3 k_d}{(2\pi)^3 2E_d} \quad (\text{A} \cdot 2)$$

where  $k_i^\mu$  and  $E_i$  are a 4-momentum and a energy.  $\delta^4(k_a^\mu + k_b^\mu - k_c^\mu - k_d^\mu)$  guarantees the 4-momentum conservation, which restricts the phase space. The differential cross section  $\frac{d\sigma}{d\Omega_c}$  can be obtained by integrating over  $d^3 k_d$  and over the energy of particle C.

$$\begin{aligned} dQ' &= \frac{1}{(2\pi)^2} d\Omega_c \int \frac{|\vec{k}_c|^2 dk_c}{2E_c} \int \frac{d^3 k_d}{2E_d} \delta^4(k_a^\mu + k_b^\mu - k_c^\mu - k_d^\mu) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} d\Omega_c \int \frac{|\vec{k}_c|^2 dk_c}{2E_c} \delta((k_a^\mu + k_b^\mu - k_c^\mu)^2 - k_d^{\mu 2}) \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 3)$$

Here we specify the variables of the photodisintegration process in the laboratory frame.



$$\begin{aligned}
k_a^\mu &= (E_a, \vec{k}_a) \\
k_b^\mu &= (M_b, 0) \\
k_c^\mu &= (E_c, \vec{k}_c) \\
k_d^\mu &= (E_d, \vec{k}_d)
\end{aligned} \tag{A \cdot 4}$$

An opening angle between  $\vec{k}_d$  and  $\vec{k}_c$  is defined as  $\theta$ . The delta function in (a - 3) can be rewritten as

$$\delta((k_a^\mu + k_b^\mu - k_c^\mu)^2 - k_d^{\mu 2}) \equiv \delta(f(|\vec{k}_c|)) = \frac{1}{\left| \frac{df(|\vec{k}_c|)}{dk_c} \right|} \delta(k_c - k_0)$$

where

$$\begin{aligned}
f(|\vec{k}_c|) &= A - B \cdot E_c + C \cdot |\vec{k}_c| \\
A &= (E_a + M_b)^2 - |\vec{k}_a|^2 + k_c^{\mu 2} - k_d^{\mu 2} \\
B &= 2(E_a + M_b) \\
C &= 2|\vec{k}_a| \cos \theta
\end{aligned}$$

and  $f(|\vec{k}_0|) = 0$

$$\tag{A \cdot 5}$$

so finally we can integrate over  $k$ , then

$$dQ' = \frac{d\Omega_c}{2(2\pi)^2} \frac{k_0^2}{|-2(E_a + M_b)k_0 + 2k_a E_c \cos \theta|}$$

$$\tag{A \cdot 6}$$

The phase space correction factor of Schoch's model is given with (a - 6) ;

$$dQ'_1 / dQ'_2$$

where  $dQ'_1$ ,  $dQ'_2$  are the phase space volume of  $A(r, p_0)$   $A-1$  and  $d(r, p)$   $n$  processes respectively.

## References

- 1) J. T. Londergan and G. D. Nixon : Phys. Rev. C **19** (1979) 998.
- 2) B. Shoch : Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 80.
- 3) T. Suda *et al.* : Research Report of Laboratory of Nuclear Science **19** (1986) 208.

- 4) K. Mori : Dr. Thesis, Tohoku University, 1985.
- 5) J. L. Matthews : *Lecture note in Physics* (Springer Verlag, Vol. 1979), p.369.
- 6) M. R. Sene *et al.* : Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1831.
- 7) P. Harty : Ph. D. Thesis, University of Melbourne, 1986.
- 8) H. Goringe, B. Schoch and G. Luhrs : Nucl. Phys. **A 384** (1982) 414.
- 9) S. Boffi *et al.* : Nucl. Phys. **A420** (1984) 38.
- 10) J. S. Levinger : Phys. Rev. **84** (1951) 43.
- 11) M. Gari and H. Hebach : Phys. Rep. **72** (1981) 1.
- 12) S. Gamba, G. Ricco and G. Rottigni : Nucl. Phys. **A213** (1973) 383.
- 13) L. R. B. Elton and A. Swift : Nucl. Phys. **A 94** (1967) 52.
- 14) M. P. DePascale *et al.* : Phys. Lett. **119B**(1982) 30.
- 15) O. Tavaras *et al.* : Lett. Nuovo Cimento **27** (1980) 358.
- 16) R. Hofstadter : *Nuclear and Nucleon Structure* (Benjamin, New York, 1963) p.356.

## $^{24}\text{Mg}(r, \pi^+)^{24}\text{Na}$ 反応によるスピン・アイソスピン 反転型転移の研究

教養部, ソウル大\*, 核理研\*\*

坪田博明・成 百能\*・庄田勝房\*\*

佐々木修\*\*・遠山伸一\*\*・小林毅範\*\*

加賀谷聡\*\*・竹下邦和\*\*

$^{24}\text{Mg}(e, \pi^+)^{24}\text{Na}$  反応の $\pi^+$ エネルギー・スペクトルをを6点の角度で測定し, これから仮想光子を用いて, 残留核 $^{24}\text{Na}$ の励起エネルギー $E_R = 0.5, 1.5, 3.5, 5.0, 7.0$  MeV 準位への転移微分断面積をもとめた。これらの結果を殻模型による波動関数を用いたDWIA の計算値と比較した。又 $E_R = 0.5, 1.5$  MeV 準位への断面積から $B(M1)\uparrow$ を導出し,  $(e, e')$ 反応のデータからもとめた $B(M1)\uparrow$ と比較し, スピンと軌道電流のM1転移への寄与を議論した。

### § 1. 序 論

反応の閾値近くでは,  $(r, \pi^+)$ 反応に主として効くのはKroll-Ruderman項 $\vec{\sigma} \cdot \vec{\epsilon}$ であるため, スピン・アイソスピン反転型転移の研究にはこの反応は極めて有効である<sup>1)</sup>。ここで $\vec{\sigma}$ は核子のスピン演算子で $\vec{\epsilon}$ は光子の偏極ベクトルである。この型の転移は電子散乱の実験でも調べることができる。電子散乱による励起の場合, アイソスピンは一意的には定まらず, 更に $(r, \pi^+)$ 反応での残留状態に対応する親核のアナログ状態は, 一般には高い励起状態にあり, 従って準位が混んでいるため,  $(e, e')$ でこの準位を分離するためには, 高エネルギー分解能の測定装置を必要とする。このことから $(e, e')$ 反応で, スピン・アイソスピン反転型状態を調べる場合は励起エネルギーに限界があり, 又エネルギーと共にデータの不確かさも増大する。

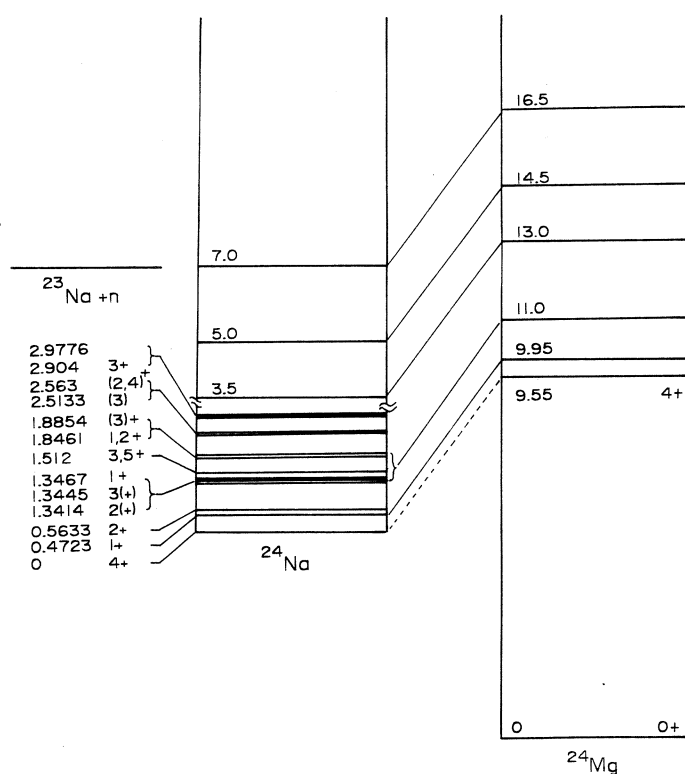
核構造を調べるために, 多くの理論的考察がなされているが,  $2s-1d$ 殻核の場合,  $1p$ 殻核に比して, 波動関数がそれ程分っているようには思えない。最近Brown達が殻模型を用いて $2s-1d$ 殻核の波動関数を計算している<sup>2)</sup>。この殻模型の検証することも興味あることである。

反応の閾値付近のエネルギー領域では, 電磁相互作用の電流のうち, スピン部分が主として効くと考えられる。一方電子散乱のデータにはスピンと軌道電流の両方が寄与すると考えられる。従って,  $(r, \pi^+)$ 反応と $(e, e')$ 反応の実験データを比較することによって, M1転移

に参与するスピン・軌道電流の割合を調べる事が可能である。

今回の実験では、 $2s-1d$ 殻核の例として、 $^{24}\text{Mg}$ 核を取りあげ、上記の事項について調べることにした。

$^{24}\text{Mg}$ の比較的低いエネルギー準位については、 $(e, e')$ ,  $(r, r')$ ,  $(p, n)$ 反応等でいくつかの準位が知られている。この実験では、エネルギー分解能を考慮して、0.5, 1.5, 3.5 MeVの $^{24}\text{Mg}$ の準位を調べた。 $^{24}\text{Mg}$ と $^{24}\text{Na}$ のアナログ状態間の概略を第1図に示す。図にはこの実験で得られた新しい準位も加えてある。



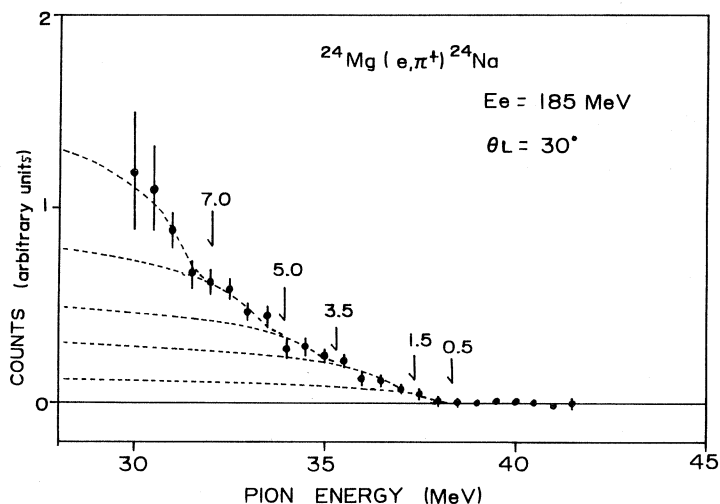
第1図  $^{24}\text{Mg}$ と $^{24}\text{Na}$ のアナログ状態のエネルギー関係。

## § 2. 実験とデータ解析

厚さ  $154.2 \text{ mg/cm}^2$ 、アイソトープ濃縮度 99.92%の $^{24}\text{Mg}$ 核に、東北大学核理研ライナックからの 185 MeVの電子線を照射し(エネルギー分解能 0.3%)、 $(e, \pi^+)$ 反応で放出される $\pi^+$ を磁気スペクトロメーターで運動量分析し、焦点面上に設置された33個のSSDで $\pi^+$ を検出し、



エネルギースペクトルをもとめた。測定は $30^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $150^\circ$ の角度で行った。 $30^\circ$ のスペクトルを第2図に示す。



第2図  $^{24}\text{Mg} (e, \pi^+) ^{24}\text{Na}$ の反応の $\pi^+$ エネルギースペクトル例。矢印は残留核 $^{24}\text{Na}$ の励起エネルギー $E_R$ を示す。

得られたエネルギースペクトルに仮想光子スペクトルを最適化して、 $(r, \pi^+)$ 反応の微分断面積を求めた。ここでは標的によって生ずる制動放射の分も考慮してある。仮想光子及び、制動放射のスペクトルは、夫々 Tiator & Wright<sup>3)</sup>と Schiff<sup>4)</sup>の式を計算して得られた。断面積の絶対値は $H(e, \pi^+)$ 反応の $\pi^+$ を測定し、これから $H(r, \pi^+)$ 反応の断面積をもとめ、Adamovich *et al.*<sup>5)</sup>の $H(r, \pi^+)$ 反応断面積に規格化することによって決めた。Hの標的としては厚さ $206 \text{ mg/cm}^2$ のLiHを使用した。以上の実験装置、データ解析法は文献<sup>6)</sup>詳しく述べられている。

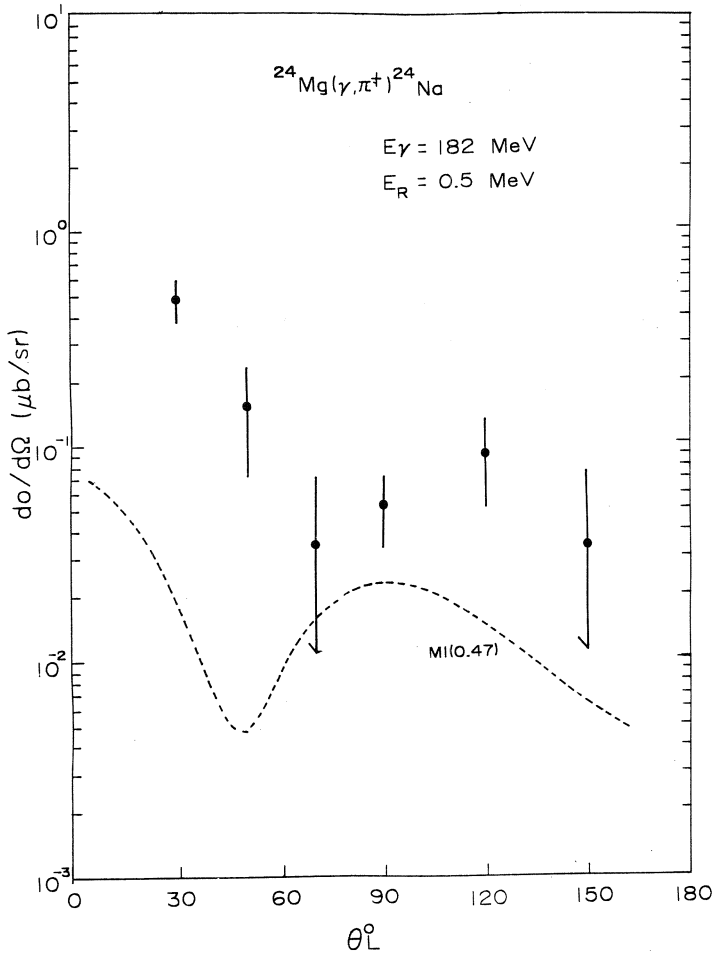
今回の実験では残留核 $^{24}\text{Na}$ の励起エネルギー $0.5$ ,  $1.5$ ,  $3.5$ ,  $5.0$ ,  $7.0 \text{ MeV}$ 準位への転移について解析を行った。前述したように、 $0.5$ ,  $1.5$ ,  $3.5 \text{ MeV}$ 準位は $(e, e')$ 反応等の実験で知られているので、最適化の場合に、これらのエネルギーを設定した。 $5.0$ ,  $7.0 \text{ MeV}$ については、エネルギースペクトルの形状から、これらのエネルギー準位を推定した。第3図に、 $30^\circ$ の場合の最適化した結果を点線で示した。

以上のようにして得られた角度分布を第3図-6図に示す。この結果は励起 $r$ 線エネルギー $E_r = 182 \text{ MeV}$ に対応するものである。

### § 3. 議 論

#### 3.1 スピン・アイソスピン反転型準位の分布

第2図に  $30^\circ$  の場合の  $\pi^+$  エネルギースペクトルを示してあるが,  $E_R = 0.5, 1.5, 3.5$  の準位を設定するとよく最適化されていることが, 図から分る。0.5, 1.5 MeV に対応するアナログ状態への M1 転移は  $(e, e')$  反応で明確にあらわれる。しかしこの反応では 3.5 MeV に対応する準位への転移は不明確である。一方  $(p, n)$  反応ではこの準位に対応する状態がよくあらわれる。今回の  $(r, \pi^+)$  反応では 3.5 MeV への転移がはっきり示されており,  $(p, n)$  反応の実験のものに似ている。この差異について Petrovich *et al.*<sup>7)</sup> は, 関与する核子が  $d_{5/2}$  軌道にあるためであると理論的考察を行っている。しかしこれは, 0.5, 1.5 MeV 準位について後述



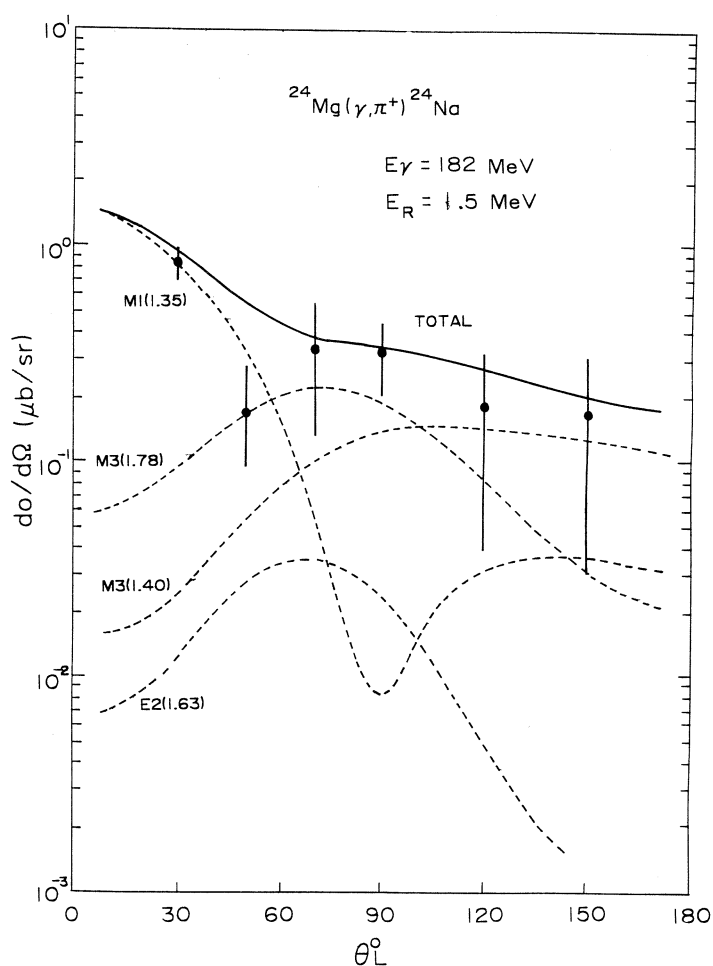
第3図  $^{24}\text{Mg}(r, \pi^+)^{24}\text{Na}$  反応の角分布。  $E_R = 0.5$  MeV  
 $E_\gamma = 182$  MeV, 点線は M1 転移 ( $E_R = 0.45$  MeV)  
 の DWIA 計算。

するように、(e, e')反応の場合にはスピン電流と軌道電流が共に転移に関与するのに対し、(p, n), ( $\gamma$ ,  $\pi^+$ )反応ではスピン電流のみが寄与することから、(e, e')反応では2つの電流部分が、転移強度が減少するような位相で寄与するためと考えることも可能である。

$E_R = 5.0$  と  $7.0$  MeV 単位について、他の反応では調べられていない。第2図より明らかに強い転移が見られる。この強いスピン・アイソスピン転移は我々の実験ではじめて発見されたものである。

### 3.2 殻模型による波動関数を用いたDWIA計算との比較

$E_R = 7.0$  MeV への結果を除いた他の角度分布をDWIA計算の結果と比較してみた。ここではBrown *et al.*の殻模型を用いて計算された波動関数を用いた。これによってこの模型計算

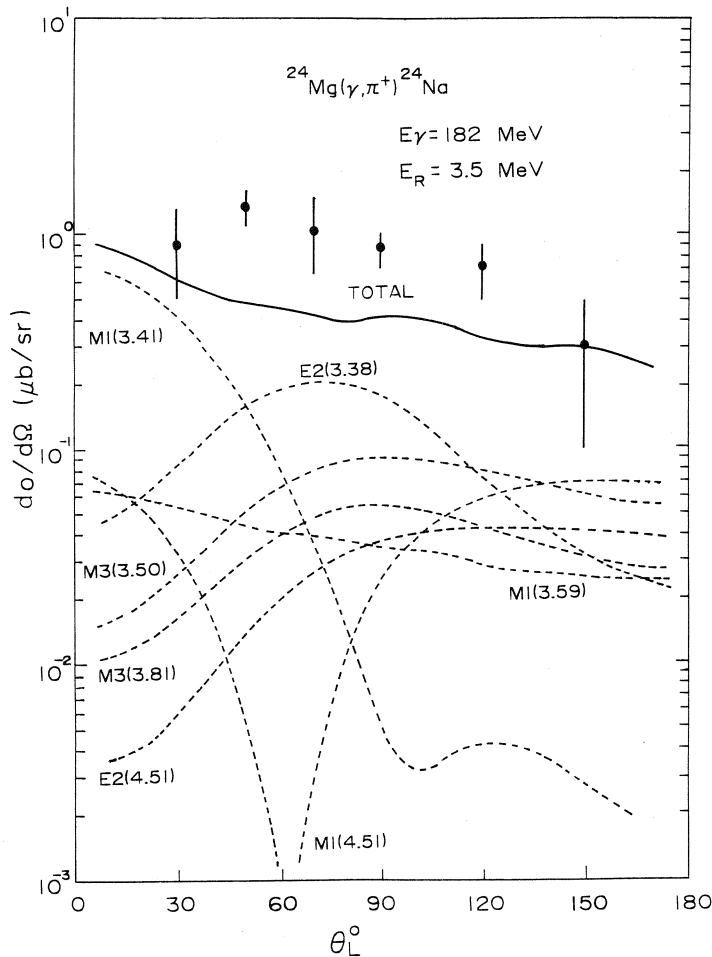


第4図  $^{24}\text{Mg}(\gamma, \pi^+)^{24}\text{Na}$  反応の角分布。  $E_R = 1.5$  MeV,  $E_\gamma = 182$  MeV, 実線は点線の緩和。

の検証になる。

第3図に $E_R = 0.5$  MeVへの角分布が示されている。図には0.5 MeVへのM1転移のDWIA計算も点線で示してある。角分布の形状は実験結果と類似であるが、谷の位置、絶対は合わない。0.56 MeVには $2^+$ 状態があるが、このE2転移の計算も全く実験値と合わない。0.5 MeVの転移に対応する(e, e')反応のM1転移の形状因子の計算が同じ波動関数を用いて行われている。しかしやはり計算値は実験値よりかなり小さく、合わない。この波動関数は0.5 MeV準位へのM1転移をよく説明できないように思える。

第4図には $E_R = 1.5$  MeVの結果を示す。Brown *et al.*によって予想される準位についてのDWIA計算結果も示してある。図中のカッコの中は $E_R$ の値を示している。1.5 MeVの場合

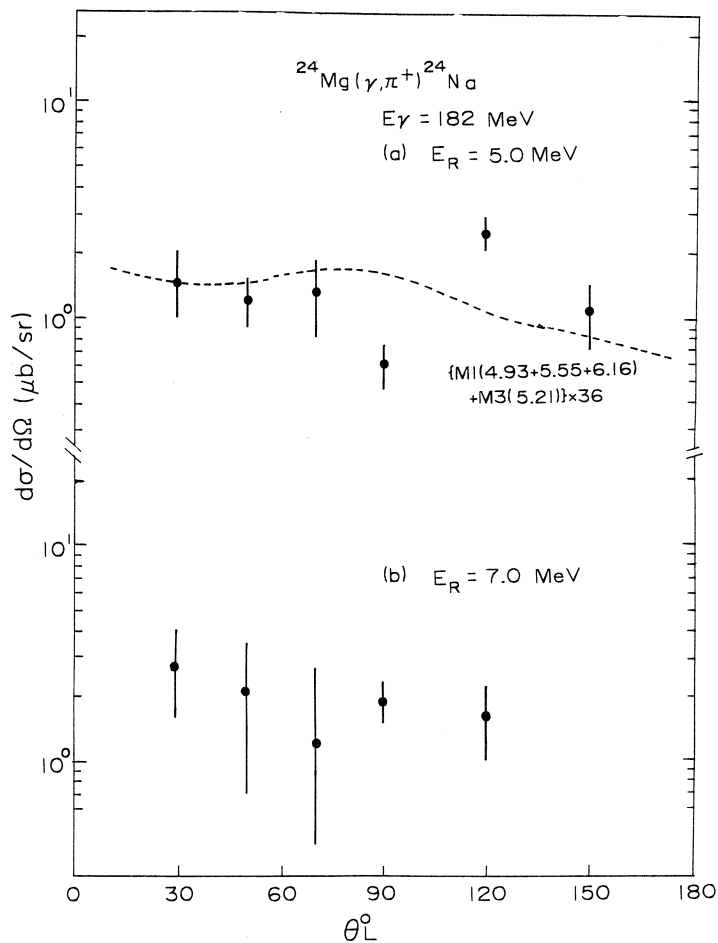


第5図  $^{24}\text{Mg}(\gamma, \pi^+)^{24}\text{Na}$  反応の角分布,  $E_R = 3.5$  MeV。

は計算結果は実験結果とよく一致している。同じ波動関数を用いた(e, e')反応の形状因子の計算結果もよく実験と一致している。この準位についての波動関数はよく実験値を説明する。尚30°の断面積はほとんどM1転移であると思われる。

第5図には $E_R = 3.5$  MeVの角分布を示す。計算値も比較してあるが、よく実験値と合っているとはいえない。実験値はかなり多くの転移を含んでいるように思われる。

第6図には $E_R = 5.0, 7.0$  MeVの角度分布を示した。5.0 MeVの場合にはDWIAの計算結果と比較してあるが、計算値は実験の約1/36である。 $E_R = 7.0$  MeVの場合は波動関数がないのでDWIA計算との比較はしていない。角分布はほぼ等方的な形状を示している。尚 $^{24}\text{Na}(\gamma, n)$ 反応の反応閾値は6.9 MeVであり、準自由過程による効果が出はじめる領域である。



第6図  $^{24}\text{Mg}(\gamma, \pi^+)^{24}\text{Na}$ 反応の角分布。  
 a)  $E_R = 5.0$  MeV, 点線はDWIAの計算値 $\times 36$ ,  
 b)  $E_R = 7.0$  MeV。

以上から 1.5 MeV の例を除いては、Brown の波動関数は適当ではないことが分った。

### 3.3 スピン電流と軌道電流の M1 転移への寄与

前述のように、 $(r, \pi^+)$  と  $(e, e')$  反応の実験データの比較から、スピンと軌道電流の効果を進める。いま M1 転移を取りあげ、 $(r, \pi^+)$  反応ではスピン電流の寄与のみを考えると、運動量移行量  $q$  が小さい場合には、 $(r, \pi^+)$  反応の断面積  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(r, \pi)$  と換算転移確率  $B(M1)\uparrow$  との間に次の関係がある。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(r, \pi^+) = \frac{16\pi}{3} e^2 f^2 \frac{p}{k} \left(\frac{M_p}{m_\pi}\right)^2 \left(\frac{2}{\mu_p - \mu_n}\right)^2 B(M1)\uparrow \times \left\{ 1 - \frac{1}{5} (qR_{tr})^2 + \frac{3}{280} (qR_{tr})^4 \right\}^{-2} \quad (1)$$

$E_R = 0.5$  と 1.5 MeV の  $30^\circ$  の断面積は M1 転移のものであると近似して、この準位についての電流について考察してみる。 $(r, \pi^+)$  反応のデータから(1)式を用いて得られた  $B(M1)\uparrow \times (B_\pi(M1)\uparrow)$  と記すと、 $(e, e')$  実験データから得られた  $B(M1)\uparrow (B_e(M1)\uparrow)$  と記すを表 1 に比較した。又  $R = B_\pi(M1)\uparrow / B_e(M1)\uparrow$  の値も示してある。

TABLE 1. Comparison of  $B(M1)\uparrow$ .

	Residual(analog) states (MeV)	$R$ (fm)	$B_\pi(M1)\uparrow$ ( $\mu_N^2$ )	$B_e(M1)\uparrow$ ( $\mu_N^2$ )	$R=B_\pi(M1)\uparrow / B_e(M1)\uparrow$	
$^{12}\text{C}$	15.1 ( $^{12}\text{B} : 0.0$ )	2.7	1.50	2.97	0.5	a)
$^{24}\text{Mg}$	9.95 ( $^{24}\text{Na} : 0.5$ )	2.83	$0.85 \pm 0.20$	$1.20 \pm 0.10$	$0.71 \pm 0.22$	b)
	11.0 ( : 1.5 )	2.91	$1.61 \pm 0.26$	$2.84 \pm 0.25$	$0.57 \pm 0.14$	b)
$^{28}\text{Si}$	10.59 ( $^{28}\text{Al} : 1.37$ )	2.75	$1.49 \pm 0.58$	$1.02 \pm 0.07$	$1.46 \pm 0.67$	b), c)
	11.45 ( : 2.20 )	2.68	$2.73 \pm 0.96$	$4.07 \pm 0.22$	$0.67 \pm 0.27$	b), c)

a) Phys. Rev. C 8 (1973) 23.

b) J. Phys. 7 (1974) 898.

c) Ref. 6).

s-d 殻核の M1 転移に関するスピンと軌道電流の効果について、Petrovich *et al.* が理論計算を行っている。それによる 0.5 と 1.5 MeV の  $^{24}\text{Mg}$  のアナログ状態への M1 転移では、 $(e, e')$  反応では軌道電流がかなり寄与することを予想している。又  $(p, n)$  反応の実験データを用いた解析結果も同じ傾向を示している。<sup>8)</sup> 理論計算では  $^{28}\text{Si}$  の 11.45 MeV 準位への M1 転



移ではほぼスピンのみであることも示している。即ち $^{28}\text{Si}$ の11.45 MeVのM1転移では $R$ はほぼ1に等しいことを予想している。比較のため $^{28}\text{Si}$ の $R$ も表1に示した。スピンのみの時は $R \approx 1$ であり、軌道電流の寄与が多い場合には $R$ の値は1から離れることになるが、我々の求めた $R$ は1から離れており、軌道電流の寄与があることを示している。即ち $^{24}\text{Mg}$ の2つのM1転移はスピンの他に軌道電流もかなり寄与していることを示している。しかし、 $^{28}\text{Si}$ の11.4 MeVへの場合は(p, n)反応のデータの解析結果及び理論的予想とあわない。この原因について今後更に調べることは面白い課題である。

### 参 考 文 献

- 1) N. M. Kroll and M. A. Ruderman : Phys. Rev. **93** (1954) 233.
- 2) B. A. Brown *et al.* : Phys. Rev. C **27** (1983) 1296 ; private communication, computer code OXBASH (unpublished).
- 3) L. Tiator and L. E. Wright : Nucl. Phys. **A379** (1981) 407.
- 4) L. I. Schiff : Phys. Rev. **83** (1951) 252.
- 5) M. I. Adamovich *et al.* : Sov. J. Nucl. Phys. **7** (1968) 360.
- 6) K. Shoda *et al.* : Nucl. Phys. **A439** (1981) 669.
- 7) F. Petrovich *et al.* : Phys. Rev. C **21** (1980) 1718.
- 8) B. D. Anderson *et al.* : Phys. Rev. C **26** (1982) 8.

$^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  Cross Section  
Deduced from the  $(e, p_0)$  Reaction

Haruhisa Miyase, Hiroaki Tsubota, Yoshiyuki Kawazoe,<sup>†</sup>  
and Tatsuo Tsukamoto<sup>††</sup>

*College of General Education, Tohoku University, Kawauchi,  
980 Sendai, Japan*

<sup>†</sup>*Education Center for Information Processing, Tohoku University,  
Kawauchi, 980 Sendai, Japan*

<sup>††</sup>*Department of Physics, Tohoku University, Aramaki aza Aoba,  
980 Sendai, Japan*

Angular distribution of the  $^{89}\text{Y}(e, p_0)$  reaction has been measured in the giant resonance energy region at twelve laboratory angles ranging from  $30^\circ$  to  $140^\circ$ . The differential cross sections obtained have been decomposed into E1 and E2 components by a resonance model. The E1 and E2 components of the  $^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  cross section were estimated to be 2.9% and 1.7% of the E1 and E2 sums, respectively. The excitation functions obtained for E1 and E2 are well explained by a direct-semidirect model.

## § 1. Introduction

Information about giant resonances other than E1 is very important in the field of nuclear physics. Inelastic electron and hadron scatterings<sup>1,2)</sup> have been performed to study the isoscalar and isovector giant quadrupole resonances (GQR). Estimates of the E2 strengths by the electrodisintegration and photodisintegration experiments have also been made for intermediate mass nuclei using the difference between the E1 and E2 virtual photon and bremsstrahlung spectra.<sup>3-5)</sup>

The angular distributions of the emitted nucleons following the photonuclear reactions show a characteristic feature of interference between E1 and E2 transitions, and a number of experiments designed to study this feature have tried to

estimate the E 2 strength in the giant dipole resonance (GDR) region. It is, however, in general very difficult to determine the multiplicities by only measuring the angular distributions of the emitted particles. The reasons are the followings; in the existing theories<sup>6)</sup> there are a number of parameters to be evaluated to ascertain the multiplicities and furthermore the experimental data have large uncertainties. To determine the multiplicity of the excitation, it is convenient to select particles decaying to definite residual levels. Ryan *et al.*<sup>7)</sup> and Kerkhove *et al.*<sup>8)</sup> have measured the proton angular distributions from the  $^{27}\text{Al}(\gamma, p_0)$  and  $^{31}\text{P}(\gamma, p_0)$  reactions, respectively, and have deduced the E 2 strengths in the GDR region. Van Camp *et al.*<sup>9)</sup> have also measured  $\sigma(E_x, \theta)$  of the  $^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  reaction in the energy region of  $E_x = 13 - 23$  MeV, and deduced the upper and lower limits of E 2 contribution to this photoabsorption.

Employing a simple resonance model,<sup>10)</sup> the E 2 strength distributions of the  $^{63,65}\text{Cu}(\gamma, p_0)$  reactions have already been estimated from the proton angular distribution data.<sup>11)</sup> It is interesting to deduce the E 1 and E 2 components of  $^{89}\text{Y}$  and compare them with the previous ones.

The decay mechanism of protons from the GDR is well explained by the statistical model. Concerning the ground state photonuclear reaction, the cross section in the low energy side is also reasonably well explained, but is significantly underestimated in the high energy side by this statistical model. On the contrary the direct-semidirect (DSD) reaction model has been successfully applied to describe the magnitude of the ground state photonuclear cross section.

## § 2. Experimental procedure and data analysis

Since  $^{89}\text{Y}$  has a closed  $N=50$  neutron shell structure and one proton in the  $2p_{1/2}$  subshell,<sup>12)</sup> the angular distribution patterns of emitted protons in the  $(\gamma, p_0)$  reaction are expected to be very simple for each multiple transition.<sup>11)</sup>

A thin foil (9.9 mg/cm<sup>2</sup>) of natural  $^{89}\text{Y}$  was bombarded by the electrons from the Tohoku University 300 MeV Linear Accelerator. The beam was momentum-analyzed within 1.5 % and focused onto the target by the 90° deflection achromatic

transportation system, and the bombarding electron beam current was measured by the ferrite loop current transfer system upstream the target. Emitted particles were analyzed with a Browne-Buechner type broad range magnetic spectrometer and detected by a ladder of 100 Si (Li) solid state detectors set along the focal plane. Output pulses from each detector were pulse-height analyzed into 128 channels using a multiplexing system and stored by the on-line computer. By setting a thin Al foil in just front of the detectors, the pulseheights of protons were separated from those of other particles. The experimental arrangement was described elsewhere in detail.<sup>13)</sup>

The experiments were carried out at incident electron energies from 13 to 31 MeV in 1 MeV steps. The differential cross sections for the  $p_0$  were measured at twelve angles relative to the incident electron beam from  $30^\circ$  to  $140^\circ$  in steps of  $10^\circ$ . Since the first excited state in the residual nucleus  $^{88}\text{Sr}$  is at 1.84 MeV, we have integrated the measured yield from the end-point energy down to this energy of the emitted proton to obtain the pure  $p_0$  differential cross section. The energy loss of the proton in the target is about 130 keV for  $E_p = 10\text{MeV}$ , which is small enough for the present study to be neglected.

In order to analyze the spectra, the data measured in the laboratory system were transformed to the center of mass system.<sup>4)</sup> The experimental results are shown in Fig. 1. The error bars represent the statistical uncertainties only. Every distribution is characterized by a broad peak around  $90^\circ$ . If only E 1 excitation takes place, the peak should appear at  $\theta \text{ c.m.} = 90^\circ$  and should have symmetrical shape. A large asymmetry with respect to  $90^\circ$  suggests the existence of other multipole transitions, and the E 2 transition is the first candidate in the present energy region (the M 1 transition is expected to be located in lower energy region).

The angular distributions were least-squares fitted with a Legendre polynomial series ;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_p} = a_0 \left[ 1 + \sum_{l=1}^4 a_l P_l(\cos \theta_p) \right] , \quad (1)$$

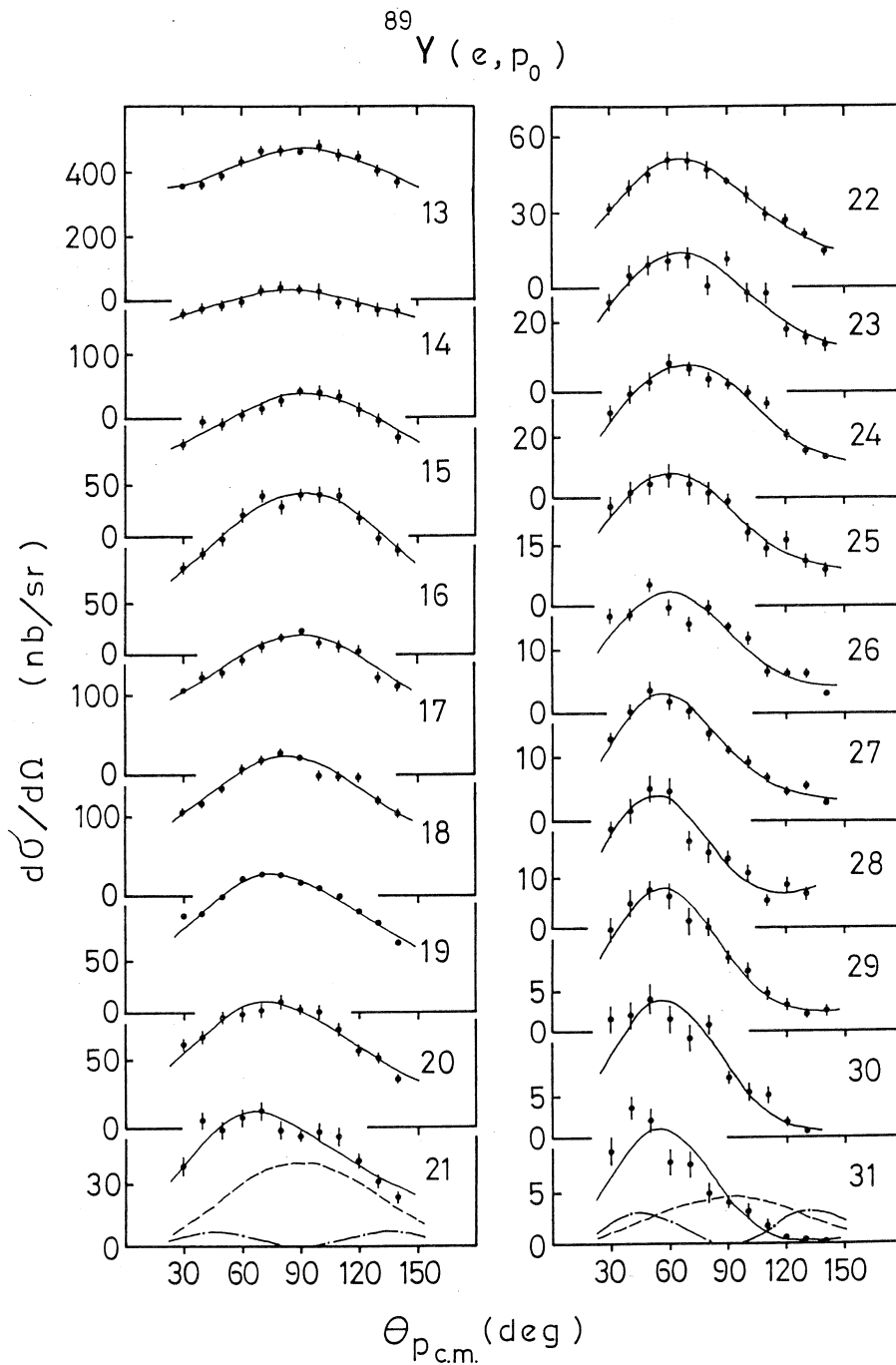


Fig. 1. Measured angular distributions of proton, obtained from  $^{89}\text{Y}(e, p_0)$  reaction. The solid curves are the best fits to the data and were obtained from Eq. (2).  $|C_2|^2 \sin^2 \theta$  and  $|C_3|^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta$  are separately shown by the dashed and dot-dashed curves, respectively, for the two cases of  $E_e = 21$  and 31 MeV.

where  $a_0$  leads to the total strength,  $a_2$  arises from E 1 and E 2 strengths,  $a_4$  from E 2 strength, and  $a_1$  and  $a_3$  from the interference between E 1 and E 2. The determined values of the  $a_l$  are listed in Table I, and shown in Fig. 2. However, by only these values, it is insufficient to determine the multipolarities as mentioned in introduction.

TABLE I. The coefficients of Legendre decomposition of the angular distributions from  $^{89}\text{Y}(e, p_0)$  reactions.

$E_e$ (MeV)	$a_0$ (nb/sr)	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
13.0	$410.57 \pm 6.77$	$0.02 \pm 0.03$	$-0.28 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.06$	$-0.02 \pm 0.06$
14.0	$180.77 \pm 1.59$	$0.01 \pm 0.02$	$-0.12 \pm 0.02$	$-0.08 \pm 0.03$	$-0.11 \pm 0.03$
15.0	$113.76 \pm 2.58$	$0.05 \pm 0.04$	$-0.42 \pm 0.06$	$0.12 \pm 0.08$	$-0.04 \pm 0.08$
16.0	$122.18 \pm 3.14$	$0.00 \pm 0.04$	$-0.52 \pm 0.07$	$0.01 \pm 0.09$	$-0.00 \pm 0.09$
17.0	$142.17 \pm 2.93$	$0.03 \pm 0.04$	$-0.45 \pm 0.05$	$0.04 \pm 0.07$	$0.08 \pm 0.07$
18.0	$136.29 \pm 3.99$	$0.07 \pm 0.05$	$-0.48 \pm 0.08$	$-0.08 \pm 0.10$	$0.00 \pm 0.10$
19.0	$103.46 \pm 2.08$	$0.20 \pm 0.04$	$-0.50 \pm 0.05$	$-0.05 \pm 0.07$	$-0.02 \pm 0.07$
20.0	$68.76 \pm 1.75$	$0.31 \pm 0.04$	$-0.57 \pm 0.07$	$-0.05 \pm 0.09$	$0.02 \pm 0.08$
21.0	$45.21 \pm 2.57$	$0.44 \pm 0.10$	$-0.71 \pm 0.15$	$0.01 \pm 0.20$	$-0.32 \pm 0.19$
22.0	$33.83 \pm 0.60$	$0.48 \pm 0.03$	$-0.64 \pm 0.04$	$-0.25 \pm 0.06$	$-0.18 \pm 0.06$
23.0	$27.09 \pm 1.84$	$0.43 \pm 0.12$	$-0.48 \pm 0.19$	$-0.23 \pm 0.23$	$0.01 \pm 0.22$
24.0	$29.51 \pm 1.08$	$0.45 \pm 0.07$	$-0.55 \pm 0.10$	$-0.23 \pm 0.13$	$0.01 \pm 0.12$
25.0	$20.67 \pm 0.96$	$0.58 \pm 0.08$	$-0.38 \pm 0.13$	$-0.31 \pm 0.16$	$-0.11 \pm 0.15$
26.0	$15.40 \pm 1.28$	$0.76 \pm 0.15$	$-0.35 \pm 0.23$	$-0.29 \pm 0.29$	$-0.08 \pm 0.27$
27.0	$13.97 \pm 0.61$	$0.87 \pm 0.08$	$-0.50 \pm 0.12$	$-0.55 \pm 0.15$	$-0.50 \pm 0.14$
28.0	$13.59 \pm 1.18$	$0.78 \pm 0.18$	$-0.11 \pm 0.23$	$-0.52 \pm 0.27$	$-0.42 \pm 0.30$
29.0	$9.18 \pm 0.32$	$0.91 \pm 0.06$	$-0.24 \pm 0.10$	$-0.64 \pm 0.12$	$-0.20 \pm 0.11$
30.0	$7.81 \pm 0.61$	$1.37 \pm 0.15$	$-0.35 \pm 0.27$	$-0.37 \pm 0.25$	$-0.29 \pm 0.22$
31.0	$5.03 \pm 0.28$	$1.45 \pm 0.09$	$0.15 \pm 0.17$	$-0.36 \pm 0.25$	$-0.30 \pm 0.17$



Assuming that only E 1 and E 2 transitions can take place, and neglecting the spin of the emitted protons, the differential cross section for the reaction is given by the simple classical expression :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_p} = |C_1|^2 + \sin^2 \theta_{c. m.} |C_2 + C_3 \cos \theta_{c. m.}|^2, \quad (2)$$

where  $|C_2|^2$  corresponds to the E 1 transition strength and  $|C_3|^2$  to the E 2, respectively. The strength of  $|C_1|^2$  represents the evaporation cross section independent of multiplicities.

Using Eq. (2), fit to the angular distribution data resulted in reasonable values for the  $\chi^2$  of 0.4~6.3 (normalized  $\chi^2$ , weighted by the inverse square of the errors).

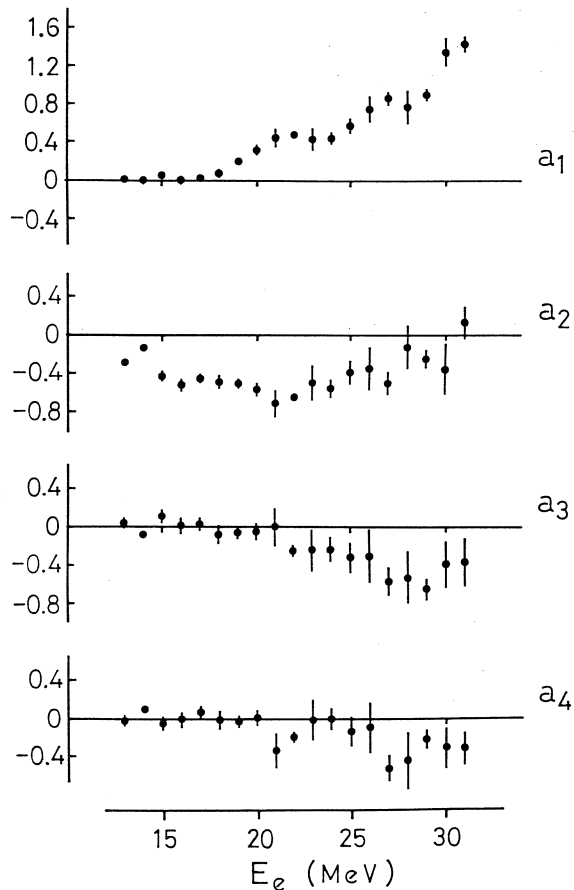


Fig. 2. The angular distribution coefficients of the Legendre decomposition as a function of electron energy.

The best fitted curves are shown in Fig. 1 by the solid curves. If we assume the simple proton knockout process from the p-state, angular distribution patterns for E1 and E2 transitions are expressed roughly as  $\sin^2 \theta$  and  $\sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta$ , respectively, which are also shown in Fig. 1 for two cases.

### § 3. Results and discussion

The cross sections of the  $^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  reaction for E1 and E2 have been obtained by integrating the best-fit theoretical curves shown in Fig. 1, over  $d\Omega_p$ , and dividing them by the E1 and E2 virtual photon spectra obtained from distorted wave Born approximation,<sup>14)</sup> and are shown in Fig. 3 (a) as a function of the excitation energy  $E_x (= E_e - 1.05 \text{ MeV}$ , which is obtained from the centroid of the virtual photon spectra corresponds to the integrated energy region). The error bars indicated are the quadratic sum of fitting and statistical uncertainties. The  $(\gamma, p_0)$  cross section obtained by Van Camp *et al.*<sup>9)</sup> is shown in Fig. 3 (b) to be compared with the present result of the E1 component. Agreement between them is complete within the experimental error.

The excitation function of E1 peaks at 16.8 MeV, i.e., the energy at which the  $T_{-}$  GDR is found in the  $(\gamma, n)$  experiments.<sup>15,16)</sup> We have integrated the deduced  $\sigma_{E1}(\gamma, p_0)$  over the present experimental energy range, and obtained the value  $38.64 \pm 0.56 \text{ MeV} \cdot \text{mb}$ , which is 2.9 % of the E1 sum of  $60 \text{ NZ}/A$ .

The peak observed at about 27 MeV of the E2 cross section corresponds to the isovector GQR, which has been found by  $(e, e')$  experiments.<sup>17)</sup> We found  $\sigma_{-2}(E2) = 1.71 \pm 0.30 \mu\text{b}/\text{MeV}$ , which is 1.7 % of the E2 sum of  $1.098A$ <sup>18)</sup> by integrating the deduced  $\sigma_{E2}(\gamma, p_0) / E^2$  over the present experimental energy range.

Although several studies by electron and hadron scatterings<sup>17,19)</sup> have been done, and found at  $E_x = 14 \text{ MeV}$  for the isoscalar GQR, no cross sections can be found in the present  $(e, p_0)$  reaction experiment. It seems that the isoscalar GQR decay to other excited states.

To explain the obtained E1 and E2 cross sections we have used the direct

and DSD models. The numerical results are shown in Fig. 3 (a) by the solid and dashed curves predicted by DSD model, and by the dot-dashed and dotted curves by direct model for E 1 and E 2 components, respectively. The best fit strengths of the symmetry part of the optical potential  $V_1^{(29)}$  are 155 and 190 MeV for E 1 and E 2 components, respectively.

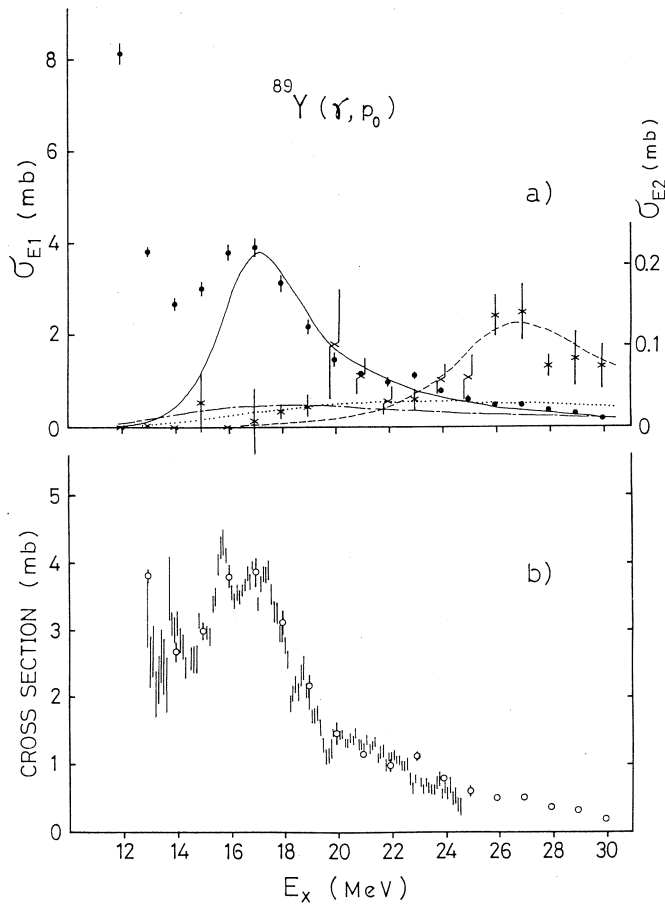


Fig. 3. Cross sections of the  $^{89}\text{Y}(r, p_0)$  reaction.  
 (a) Extracted E 1 (closed circles) and E 2 (crosses) strengths of the  $(r, p_0)$  cross sections. The solid and dashed curves show the results predicted by DSD model, and the dot-dashed and dotted curves show the results from direct model for E 1 and E 2 strengths, respectively.  
 (b) Comparison of the present results for E 1 strength (open circles) with the result obtained by Van Camp et al. (Ref. 9) (vertical bars).

Although the simple direct proton knockout model cannot explain the E1 component of the cross section in this energy region, DSD model successfully reproduces the high-energy part of the cross section. The remaining part in the low-energy side is attributed to more complex excitations than the ones considered in the DSD model, and the compound process may cover this part.<sup>21)</sup>

On the other hand, The E2 component can almost be explained by the simple direct proton knockout model except for the isovector E2 resonance energy region, and the DSD model reproduces the cross section in this energy region.

#### § 4. Conclusions

The E1 and E2 components of the  $^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  cross section have been deduced from the measured  $(e, p_0)$  angular distributions applying a simple resonance model. To obtain the absolute scales of the deduced cross sections, we have integrated the decomposed multipole cross sections and compared with theoretical sum rule predictions. From the obtained results it is concluded that the  $^{89}\text{Y}(\gamma, p_0)$  process in the GDR region is much simpler than the compound process, and can be expressed by the DSD model.

#### Acknowledgment

The authors would like to thank the photoreaction group and the machine crew of the Laboratory of Nuclear Science, Tohoku University for their help during the experiment.

#### References

- 1) S. Fukuda and Y. Torizuka : Phys. Rev. Lett. **29** (1972) 1109.
- 2) M. B. Lewis : Phys. Rev. Lett. **29** (1972) 1257.
- 3) E. Wolyneć, W. R. Dodge, R. G. Leicht and E. Hayward : Phys. Rev. C **22** (1980) 1012.
- 4) W. R. Dodge, R. G. Leicht, E. Hayward and E. Wolyneć : Phys. Rev. C **24** (1981) 1952.

- 5) M. N. Martins, E. Wolyneec, and M. C. A. Campos : Phys. Rev. C **26** (1982) 1936 .
- 6) R. W. Carr and J. E. E. Baglin : Nuclear Data Tables **10** (1971) 142.
- 7) P. J. P. Ryan, M. N. Thompson, K. Shoda and M. Hirooka : Nucl. Phys. A **389** (1982) 29.
- 8) E. Kerkhove, H. Ferdinande, P. Van Otten, D. Ryckbosch, R. Van de Vyver, P. Berkvens, E. Van Camp and A. Aksoy : Phys. Rev. C **31** (1985) 1071 .
- 9) E. Van Camp, R. Van de Vyver, H. Ferdinande, E. Kerkhove, R. Carchon and J. Devos : Phys. Rev. C **22** (1980) 2396.
- 10) H. Taneichi, H. Ueno, K. Shoda, Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : Nucl. Phys. **A350** (1980) 157.
- 11) H. Miyase, H. Tsubota, Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : Nucl. Phys. **A 457** (1986) 109.
- 12) C. D. Kavaloski, J. S. Lilley, D. C. Shreve and N. Stein : Phys. Rev. **161** (1967) 1107.
- 13) K. Shoda, M. Sugawara, T.Saito and H. Miyase : Nucl. Phys. **A 221** (1974) 125.
- 14) L. E. Wright and C. W. Soto Vargas : Comput. Phys. Commun. **20** (1984) 337.
- 15) B. L. Berman, J. J. Caldwell, R. R. Harvey, M. A. Kelly, R. L. Bramblett and S. C. Fultz : Phys. Rev. **162** (1967) 1098.
- 16) A. Leprêtre, H. Bail, R. Bergère, P. Carlos, A. Veyssièrè and M. Sugawara : Nucl. Phys. **A175** (1971) 609.
- 17) R. Pitthan, F. R. Buskirk, E. B. Dally, J. O. Shannon and W. H. Smith : Phys. Rev. C **16** (1977) 970.
- 18) M. Cavinato, M. Marangoni, P. L. Ottaviani and A. M. Saruis : Nucl. Phys. **A337** (1982) 445.
- 19) N. Marty, M. Morlet, A. Willis, V. Comparat and R. Frascaria: Nucl. Phys. **A238** (1975) 93.
- 20) C. F. Clement, A. M. Lane and J. R. Rook : Nucl. Phys. **66** (1965) 273

and 293.

- 21) E. Van Camp, D. Ryckbosch, R. Van de Vyver, E. Kerkhove, P. Van Otten  
and P. Berkvens : Phys. Rev. C **30** (1984) 1182.



## Ⅱ. 物 性 物 理

# TOF Neutron Diffraction of Ice under Pressure

Kazuo Kamigaki

*Institute for Materials Research*

*former The Research Institute for Iron, steel and Other Metals*

*Tohoku University, Katahira, Sendai 980*

The Time-of-Flight (TOF) neutron diffraction is applied for the study of high pressure phases of D<sub>2</sub>O ice I, II and V. A combination of the piston-cylinder type pressure cell and the cryostat is confirmed to be useful for the study of polymorphism under pressure.

## § 1. Introduction

The time-of-flight (TOF) method of neutron diffraction has a preference for the studies under high pressure. Because the high pressure cell is designed to prevent a significant strength by furnishing thin slits for the neutron path. A combination of the piston-cylinder type cell and the liquid nitrogen-cooled cryostat is applied for the neutron diffraction study of ice polymorphism. Some preliminary results are presented in this report.

## § 2. Experimental

The piston-cylinder type high pressure cell was designed for the TOF neutron diffraction<sup>1)</sup>. For the lower pressure below 10 kbar, 7075-T6 alloy is used for the cylinder, inner diameter is 12 mm and outer diameter is 40 mm, the cylinder is reinforced by pressing into a steel cylinder of 80 mm outer diameter. Slits furnished in the steel cylinder are 5 mm wide and 40 mm long. Pistons are made of tool steel or maraging steel. The cell is loaded to about 10 tons without any destruction.

The cryostat is cooled by liquid nitrogen<sup>2)</sup>. Liquid nitrogen is supplied by an automated system to a desired level, and the temperature of the cell is controlled within  $\pm 5$  K around 220 K.

The liquid  $D_2O$  specimen is contained in a thin-walled teflon crucible, 12 mm diameter and 70 mm long, and installed in the cylinder. The preferred orientation and coarsening of ice grains are worried. An aluminum cooking foil 15  $\mu$ m thick is crumpled, wound round and inserted in the crucible to disturb the grain growth. However, after several trials for phases ice-I, II and V, no significant difference was observed in the diffraction pattern, especially after a few times of pressure cycling. Hence the insertion of crumpled foils is not always performed.

Diffraction angle is selected to  $60^\circ$  and slits were cut at the both sides to the incident beam. Two to five counter tubes are arranged in a time-focussing position on each side.

### § 3. Results

Some of observed patterns of TOF neutron diffraction on  $D_2O$  ice are shown in Figs. 1 – 3. The pattern in Fig. 1 is obtained for 1 bar and 220 K, the characteristics of the pattern coincide well with those in Fig. 4 (a) calculated on the hexagonal  $D_{6h}^4 - C6 / mmc$  structure and  $a=4.495$  and  $c=7.298 \text{ \AA}$ .<sup>3)</sup>

By application of pressure to 3 kbar, the diffraction pattern changed as in Fig. 2. The structure is explained as a rhombohedral  $R\bar{3}^4$ ,  $a=7.743 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 113.1^\circ$  or in a hexagonal lattice with  $a=12.92$  and  $c=6.234 \text{ \AA}$  as shown in Fig. 4 (b).

The pattern obtained for the applied pressure of 6 kbar is shown in Fig. 3, there are three distinct peaks and several low-high peaks. A pattern calculated for a monoclinic  $A2/a$  structure<sup>5)</sup>,  $a=9.22$ ,  $b=7.54$ ,  $c=10.35 \text{ \AA}$  and  $\beta=109.2^\circ$  is shown in Fig. 4 (c).

Correspondence of these two patterns is fairly well. Thus the quality of

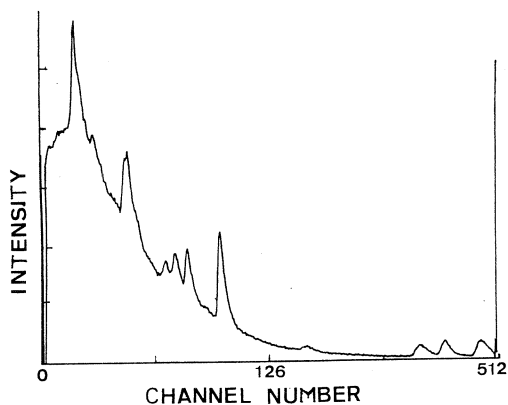


Fig. 1. TOF neutron diffraction pattern for  $D_2O$  ice at 1 bar and 220 K. Moitor counts = 7070.  $2\theta=60^\circ$ .

observed diffraction patterns is high enough for the analysis of the atomic configuration.

#### § 4. Discussion

The pressure-temperature phase diagram of ice is summarized as in Fig. 5.<sup>6)</sup> The present results of TOF neutron diffraction are situated in the range of phase I, and extensions of II and V. A combination of the piston-cylinder type pressure cell and the cryostat is confirmed to give a distinct result of neutron diffraction. Some technical refinements to reduce the background signal will improve the resolution of diffraction peaks. And the precise analysis of the polymorphism of materials will be achieved under the high pressure.

#### § 5. Acknowledgement

The author thanks Prof. K. Suzuki and Dr. T. Fukunaga for their support. He is indebted to Prof. N. Niimura and Dr. K. Yamada for valuable advice.

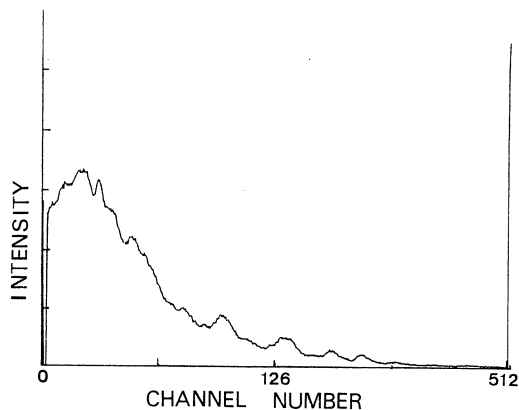


Fig. 2. Diffraction pattern for  $D_2O$  at 3 kbar and 220 K. Monitor equals to 7803.  $2\theta = 60^\circ$ .

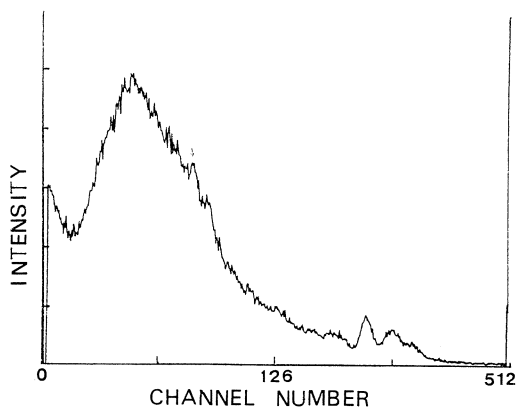


Fig. 3. Diffraction pattern for  $D_2O$  at 6 kbar and 220 K. Monitor : 19474 counts.  $2\theta = 60^\circ$ .

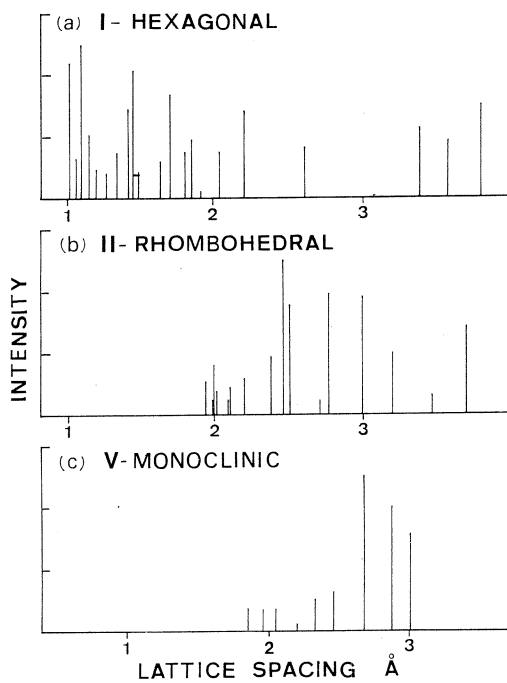


Fig. 4. Diffraction patterns calculated for (a) hexagonal ice, (b) rhombohedral ice, and (c) monoclinic ice, for the TOF neutron diffraction at  $60^\circ$ .

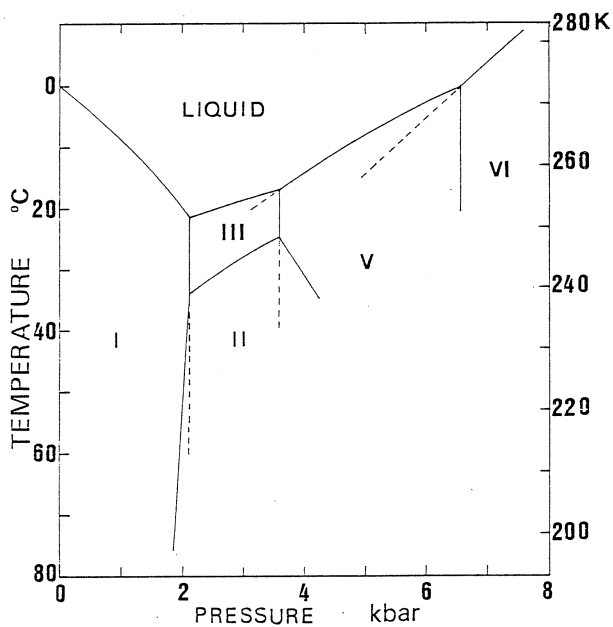


Fig. 5. Pressure-temperature phase diagram for ice.

### References

- 1) K. Kamigaki : Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 2507.  
K. Kamigaki, H. Yoshida, M. Ohashi, T. Kaneko and S. Sato : Sci. Rep. RITU **A29** (1980) 70.
- 2) K. Kamigaki : Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. **17** (1984) 62.
- 3) S. W. Peterson and H. A. Levy : Acta Cryst. **10** (1957) 70.
- 4) E. D. Finch, S. W. Rabideau, R. G. Wenzel, and N. G. Nerson : J. Chem. Phys. **49** (1968) 4361.
- 5) B. Kamb, A. Prakash and C. Knobler : Acta Cryst. **22** (1967) 706.
- 6) J. E. Bertie, L. D. Calvert and E. Whalley : J. Chem. Phys. **38** (1963) 840.



# Ⅲ. 放 射 化 学

## ビス(アセチルアセトナト)銅(II)及び パラジウム(II)のヘプタン/極性溶 媒間の分配平衡：二相の相互溶解の影響

理学部化学

井村久則・目黒義弘・鈴木信男

Partition coefficient of bis(acetylacetonato)copper(II) and bis(acetylacetonato)-palladium(II) between heptane and various polar solvents such as methanol, ethylene-glycol, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, and water as well as their solubility in respective solvents were determined at 25°C. In the heptane/methanol system, the partition coefficient, especially of the copper(II) complex, was remarkably different from that calculated from the solubility in each pure solvent. This difference was due to the strong interaction for the copper(II) complex with methanol dissolved in the heptane phase. The formation constant of the methanol adduct of the copper(II) complex was also determined. The difference in the partition coefficients (or the transfer free energy between two solvents) of both copper(II) and palladium(II) complexes was ascribed to the specific solute-solvent interaction such as coordination bonding to the central metal between the copper(II) complex and the polar solvent molecules in the polar phase.

### § 1. 緒 言

金属錯体の液-液分配係数は金属イオンの水相から有機相への抽出性を支配する重要な定数である。分配係数は溶質の有機相への溶解性と水相への溶解性の差によって与えられる定数であり、両相における溶質-溶媒相互作用が重要な役割を果している。これまで、簡単な有機化合物や金属錯体の分配係数に対する非極性溶媒の効果については数多くの研究が行われてきており、当研究室による正則溶液論の適用によって、そのような溶媒効果が定量的に解釈できることが示された<sup>1-4)</sup>。一方、分配係数に対する水等の極性溶媒の効果についてはほとんど研究されていない<sup>5,6)</sup>。

本研究では、分子の大きさ及び構造のほぼ等しい二種の金属錯体、ビス(アセチルアセトナ



ト)銅(II)及びビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)を取り上げ、ヘプタンと種々の極性溶媒間の液-液分配係数を測定した。また、分配係数に対するヘプタンと極性溶媒の相互溶解の影響を明らかにするために、それぞれの溶媒への銅(II)及びパラジウム(II)錯体の溶解度の測定を行った。得られたデータに基づいて、金属錯体の液-液分配係数(あるいは溶媒間移行自由エネルギー)に対する中心金属並びに極性溶媒の効果について考察した。

## § 2. 実 験

### 2.1 試薬と装置

アセチルアセトン(Hacac)は市販特級品を水素化カルシウムで乾燥後、窒素気流下で二回減圧蒸留した。ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II)はGrinbergらの方法<sup>7)</sup>で合成し、ベンゼン-ヘキサンから再結晶後、真空昇華(120℃)により精製した。ビス(アセチルアセトナト)銅(II)は市販品をベンゼン-ヘキサンから再結晶した。

放射性同位体<sup>67</sup>Cuは高純度金属亜鉛に電子ライナックからの30-50 MeV制動放射線を照射し、前報と同様に無担体分離した<sup>2)</sup>。適当量の無担体<sup>67</sup>Cuをアセチルアセトナト錯体として水溶液から四塩化炭素に抽出し、ビス(アセチルアセトナト)銅(II)担体にスパイクした。真空乾燥によって溶媒及び過剰のアセチルアセトンを除去し、放射性の銅(II)錯体を得た。溶媒は常法により乾燥・蒸留を行い精製した。使用したガラス器具、石英セル等にはシラン処理を施し、錯体の吸着を防いだ。その他の試薬及び使用した装置は前報と同じである<sup>2)</sup>。

### 2.2 液-液分配係数の測定

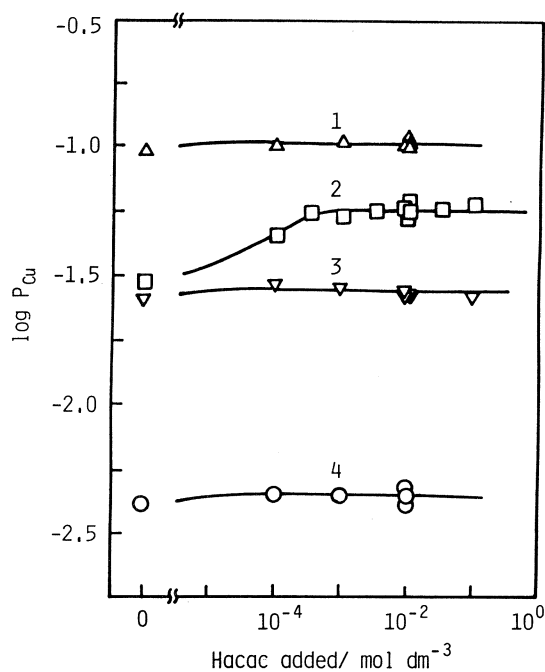
銅(II)及びパラジウム(II)錯体の分配係数はそれぞれ放射性トレーサ法及び分光光度法により求めた。<sup>67</sup>Cuでラベルした $6.1 \times 10^{-6} - 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅(II)錯体を含むヘプタンと様々な濃度のアセチルアセトンを含む極性溶媒を $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で30-60分間振とうした。遠心分離後、両相から一定量を取り出し、井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターにて放射能を測定した。パラジウム(II)錯体の場合は、 $2.2 \times 10^{-5} - 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の錯体を含むヘプタン(あるいは極性溶媒)と極性溶媒(あるいはヘプタン)を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で1-60分間振とうし、遠心分離した。分配前後のパラジウム(II)錯体溶液の吸光度を326-330 nmで測定した。また、分配平衡後のヘプタン相(あるいは極性相)を新たなもう一方の相と振とうする繰り返しの分配操作を行い、常に一定の分配係数が得られることを確認した。なお、分配に使用したヘプタンと極性溶媒はあらかじめ十分に振とうして、相互に飽和させた。

### 2.3 溶解度の測定

溶解平衡の達成を確実にするために、次の二つの方法によって溶解度を求めた。方法A：アセチルアセトナト錯体に溶媒を加え、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽中で24–40時間かくはんし、遠心分離後上澄をNo. 5 Cの口紙を通して取り出した。銅(II)錯体の場合はその溶液の放射能とあらかじめ測定した銅(II)錯体の比放射能から溶解度を求めた。なお、極性溶媒中での銅(II)錯体の解離を防ぐため、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ のアセチルアセトンを添加した。パラジウム(II)錯体の場合は飽和溶液を適当な溶媒で希釈して326 nmにおける吸光度を測定し、同じ溶媒組成で求めた錯体のモル吸光係数を使って溶解度を算出した。方法B：まず錯体と溶媒を $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で20時間かくはんした。その後 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で4時間以上かくはんし、方法Aと同様に錯体の定量を行った。

### § 3. 結 果

ビス(アセチルアセトナト)銅(II)は極性の高い溶媒中では解離する可能性があり、まずヘプタン/極性溶媒の分配系における銅(II)錯体の安定性について調べた。一例として、銅(II)錯体を含むヘプタンをエチレングリコールと振とうし紫外吸収スペクトルを測定した。その結果、ヘプタン相の吸収スペクトルに錯体の解離によって生成したアセチルアセトンが検出された。そこで、このような極性溶媒中での解離を防ぐために、過剰のアセチルアセトンを添加して分配係数を求めた。実際、第1図に見られるように、いくつかの溶媒系ではアセチルアセトンを添加しないと分配係数は低下してお



第1図 Effect of acetylacetonone concentration on the partition coefficient of bis(acetylacetonato)copper(II).  
 $6.1 \times 10^{-6} - 2.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cu}(\text{acac})_2$ .  
 1. Methanol (MeOH);  
 2. ethyleneglycol (EG);  
 3. acetonitrile (AN);  
 4. dimethyl sulfoxide (DMSO).

り、特にエチレングリコール系ではその傾向が著しい。いずれの系においても、アセチルアセトン初濃度を  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  以上にすると一定の分配係数が得られ、錯体の解離を防げることがわかる。一方、パラジウム(II)錯体は置換不活性であり、これらの極性溶媒や水中でも解離は見られなかった。得られた分配係数を第1表に示す。数値は錯体の初濃度を5-10倍変化させ、

第1表 Partition coefficients of bis(acetylacetonato) metal(II) in heptane/polar solvent systems at 25°C.

Polar solvent	Cu(acac) <sub>2</sub>	Pd(acac) <sub>2</sub>
MeOH <sup>a</sup>	$(1.39 \pm 0.05) \times 10^{-1}$	$(2.91 \pm 0.12) \times 10^{-1}$
EG <sup>b</sup>	$(5.74 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	$(7.81 \pm 0.28) \times 10^{-1}$
DMSO <sup>c</sup>	$(4.56 \pm 0.24) \times 10^{-3}$	$(2.29 \pm 0.11) \times 10^{-1}$
AN <sup>d</sup>	$(2.82 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$(4.94 \pm 0.27) \times 10^{-2}$
Water	$(1.80 \pm 0.06) \times 10^{-1e}$	$(2.70 \pm 0.16) \times 10$

<sup>a</sup>Methanol, <sup>b</sup>ethyleneglycol, <sup>c</sup>dimethyl sulfoxide, <sup>d</sup>acetonitrile,

<sup>e</sup>Ref. 2.

また繰り返しの分配操作(2.2参照)を行い、少なくとも4回以上の測定で得られた平均値と標準偏差である。

第2表に銅(II)及びパラジウム(II)錯体のジメチルスルホキシドへの溶解度測定のを示す。方

第2表 Solubility measurement of bis(acetylacetonato) metal(II) in dimethyl sulfoxide at 25°C.

Complex	Method <sup>a</sup>	Solubility/mol dm <sup>-3</sup>
Cu(acac) <sub>2</sub>	A	$2.08 \times 10^{-2}$
	B	$2.15 \times 10^{-2}$
	B	$2.25 \times 10^{-2}$
Pd(acac) <sub>2</sub>	A	$2.69 \times 10^{-2}$
	A	$2.49 \times 10^{-2}$
	B	$2.58 \times 10^{-2}$
	B	$2.47 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup>See text.

法Aは25°C一定温度で長時間のかくはんにより飽和溶液を得る方法であり、方法Bは一旦より高い温度(30°C)で錯体を飽和溶解させた後、温度を25°Cにして溶液中から錯体を析出させて飽和溶液を得る方法である。表に見られるように、A、B両方法によって得られた値は良く一致しており、これらの実験条件下で固-液平衡に達していることがわかる。他の溶媒系でも同様の実験を行って固-液平衡の達成を確かめ、溶解度を求めた(第3表)。数値は3回以上の測定の平均値と標準偏差である。

第3表 Solubility of bis(acetylacetonato) metal (II) in various solvents at 25°C.

Solvent	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]/mol dm <sup>-3</sup>	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]/mol dm <sup>-3</sup>
Heptane	( 8.52 ± 0.30 ) × 10 <sup>-5</sup>	( 5.06 ± 0.16 ) × 10 <sup>-4</sup>
MeOH <sup>a</sup>	( 1.14 ± 0.13 ) × 10 <sup>-2</sup>	( 4.74 ± 0.12 ) × 10 <sup>-3</sup>
EG <sup>a</sup>	( 1.44 ± 0.05 ) × 10 <sup>-3</sup>	( 6.92 ± 0.07 ) × 10 <sup>-4</sup>
DMSO <sup>a</sup>	( 2.16 ± 0.08 ) × 10 <sup>-2</sup>	( 2.56 ± 0.10 ) × 10 <sup>-2</sup>
AN <sup>a</sup>	( 6.18 ± 0.29 ) × 10 <sup>-3</sup>	( 2.36 ± 0.05 ) × 10 <sup>-2</sup>
Water <sup>b</sup>	( 6.68 ± 0.54 ) × 10 <sup>-4</sup>	( 2.31 ± 0.08 ) × 10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup>Containing 0.01 mol dm<sup>-3</sup> acetylacetonone for the copper(II) complex.

<sup>b</sup>0.1 mol dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub> solution containing 0.01 mol dm<sup>-3</sup> acetylacetonone at pH 8 for the copper(II) complex.

#### § 4. 考 察

互いに混ざり合わない非極性と極性の溶媒間の溶質の分配係数( $P_2$ )は次のように表わされる。

$$\ln P_2 = \ln \frac{C_{2,np}}{C_{2,p}} = \frac{\mu_{2,p}^0 - \mu_{2,np}^0}{RT} + \ln \frac{y_{2,p}}{y_{2,np}} \quad (1)$$

ここで $\mu_2^0$ は無限希釈における標準化学ポテンシャル、 $C_2$ と $y_2$ はそれぞれ濃度と活量係数である。また、添字2, np, pはそれぞれ、溶質、非極性、極性溶液を表わす。一方、溶質2の飽和溶液についてはそれぞれ

$$\mu_{2,np} = \mu_{2,np}^0 + RT \ln y_{2,np} S_{2,np} = \mu_2(\text{solid}) \quad (2)$$

$$\mu_{2,p} = \mu_{2,p}^0 + RT \ln y_{2,p} S_{2,p} = \mu_2(\text{solid}) \quad (3)$$

が成り立つ。 $S_2$ は飽和溶液の濃度(溶解度)である。よって(2)(3)式より、

$$\ln \frac{S_{2,np}}{S_{2,p}} = \frac{\mu_{2,p}^0 - \mu_{2,np}^0}{RT} + \ln \frac{y_{2,p}}{y_{2,np}} \quad (4)$$

が得られる。希薄溶液においては活量係数の比 ( $y_{2,p}/y_{2,np}$ ) は一定とみなすことができ、

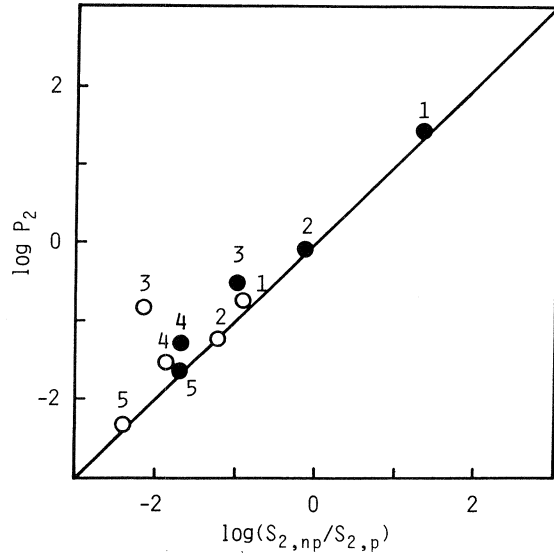
$$\ln P_2 = \ln \frac{S_{2,np}}{S_{2,p}} \quad (5)$$

が成り立つ。但し、液-液分配において、二相の相互溶解によっていずれかの相に対する  $\mu_2^0$  が変化する場合には(5)式は成立しない。

第2図に銅(II)及びパラジウム(II)錯体の分配係数とそれぞれの非極性、極性溶媒への溶解度の比をプロットした。両錯体ともヘプタンとの相互溶解の小さな水、エチレングリコール、ジメチルスルホキシドの系では(5)式が成り立つことがわかる。一方、ヘプタンとの相互溶解の大きなメタノールとアセトニトリル

では両錯体ともかなりのずれが見られる。アセトニトリルの系では銅(II)錯体、パラジウム(II)錯体とも分配係数と溶解度の比の間のずれはほぼ等しいが、メタノールの系では銅(II)錯体のずれが著しく大きく、分配係数の方が溶解度の比よりも10倍以上も大きな値となっている。そこで、ヘプタン/メタノール系の非極性相、極性相のいずれに原因があるのかを調べるために、それぞれの錯体のメタノール飽和のヘプタン及びヘプタン飽和のメタノールへの溶解度を求め、各純溶媒への溶解度と比較した

(第4表)。第3表と第4表の比較から明らかのように、銅(II)錯体、パラジウム(II)錯体ともメタノール中にヘプタンが溶解し



第2図 Comparison of the partition coefficient of bis(acetylacetonato)metal(II) with the ratio of the solubility in heptane to that in the polar solvent.

○  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ; ●  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ;  
1. Water; 2. EG; 3. MeOH;  
4. AN; 5. DMSO.

Mutual solubility of two phases (%w, 25°C):  
Solvent in heptane; water, 0.0091; MeOH, 5.8; EG, 0.0089; AN, 2.8; DMSO, 0.46;  
heptane in solvent; water, 0.00029;  
MeOH, 26.0; EG, 0.082; AN, 10.1;  
DMSO, 1.20.

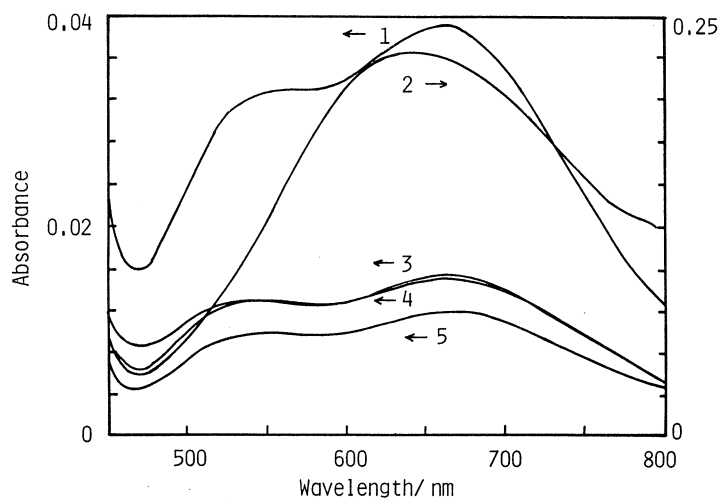
第4表 Solubility of bis(acetylacetonato)metal(II) in the nonpolar and the polar solvent phase in the heptane/methanol system at 25°C.

Phase	[Cu(acac) <sub>2</sub> ]/mol dm <sup>-3</sup>	[Pd(acac) <sub>2</sub> ]/mol dm <sup>-3</sup>
Nonpolar <sup>a</sup>	(1.30 ± 0.04) × 10 <sup>-3</sup>	(1.68 ± 0.02) × 10 <sup>-3</sup>
Polar <sup>b</sup>	(1.18 ± 0.02) × 10 <sup>-2</sup>	(6.59 ± 0.12) × 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup>Heptane saturated with methanol.

<sup>b</sup>Methanol saturated with heptane.

ても錯体の溶解度は大きな影響を受けないことがわかる。一方、ヘプタン中のメタノールは錯体の溶解度に著しい影響を与える。ヘプタンにメタノールが飽和溶解することによって銅(II)錯体の溶解度は約15倍高くなり、パラジウム(II)錯体でも約3倍高くなっている。また、第4表の値からそれぞれの錯体について $S_{2,np}/S_{2,p}$ を算出すると、銅(II)錯体で0.11、パラジウム(II)錯体で0.25と分配係数の実験値に近く、混合溶媒の二相系として(5)式が成り立っていることがわかる。以上のことより、第2図で見られた $P_2$ と $S_{2,np}/S_{2,p}$ の違いは主にヘプタン相へのメ



第3図 Absorption spectra of bis(acetylacetonato)copper(II) in heptane(5) and heptane saturated with the polar solvent(1-4).

The sample solutions were nearly saturated with the copper(II) complex.

A 50-mm optical cell was used.

1. AN; 2. MeOH; 3. EG; 4. water.

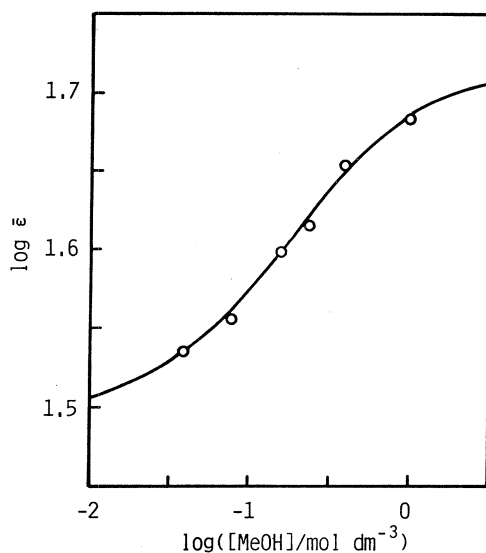
タノールの溶解によることが明らかとなった。

上述のような錯体の溶解度増加の原因について調べるために、銅(II)錯体の純ヘプタン中及び極性溶媒で飽和となったヘプタン中の可視吸収スペクトルを測定した。第3図に示したように、メタノール以外は極性溶媒で飽和にしたヘプタンと純ヘプタンでは錯体の吸収スペクトルには差が見られない。ところが、メタノールで飽和にしたヘプタン中ではスペクトルは大きく異なっており、むしろ極性溶媒中の銅(II)錯体の吸収スペクトル(第6図参照)に類似している。ビス(アセチルアセトナト)銅(II)の可視吸収スペクトル(d-d遷移)の溶媒効果に関する研究から<sup>11)</sup>、純ヘプタン中で見られるようなスペクトルは銅(II)錯体が平面四配位錯体として存在していることを示し、またメタノール飽和のヘプタン中で見られるようなスペクトルは塩基としてのメタノールが錯体の中心金属に配位していることを示している。そこで、一定濃度の銅(II)錯体を含み、ヘプタン中のメタノール含有量が異なる一連の溶液を調製し、それらの吸収スペクトルを測定した。1つの等吸収点が観察され、溶液中にはスペクトルの異なる2種類の銅(II)錯体が含まれることがわかった。そ

れぞれの錯体を $\text{Cu}(\text{acac})_2$ とそのメタノール付加錯体 $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MeOH}$ と考えると、生成定数 $\beta_s$ は $\beta_s = [\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MeOH}] / [\text{Cu}(\text{acac})_2][\text{MeOH}]$ と定義される。今、ある波長における銅(II)錯体のみかけのモル吸光係数を $\bar{\epsilon}$ とすると、次の関係式が成り立つ。

$$\log \bar{\epsilon} = \log(\epsilon_0 + \epsilon\beta_s[\text{MeOH}]) - \log(1 + \beta_s[\text{MeOH}]) \quad (6)$$

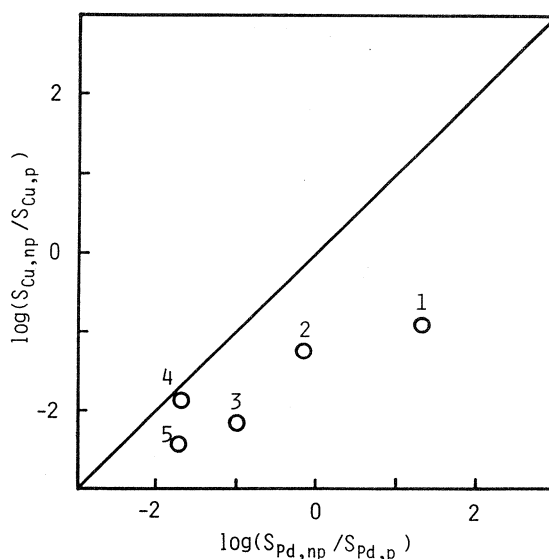
ここで、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon$ はそれぞれ $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MeOH}$ のモル吸光係数である。第4図に $\log \bar{\epsilon}$ と $[\text{MeOH}]$ のプロットを示す。(6)式に基づいて最小二乗フィッティング(SALSプログラム)を行うことにより、 $\beta_s = 4.3$ を得た。なお、第4図の実線は得られた定数による計算値であり、実験値と良く一致している。



第4図 Relationship between the apparent molar absorption coefficient of the copper(II) complex at 636 nm and the methanol concentration in heptane. The solid line shows the calculated values.

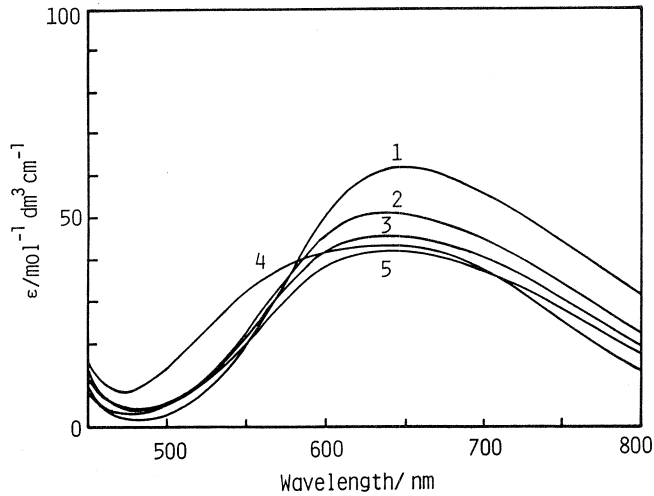
$\beta_s$  の値よりメタノール飽和のヘプタン中では銅(II)錯体の約84%が  $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MeOH}$  として存在し、約16%が  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  として存在することが明らかとなった。以上の検討より、メタノール飽和のヘプタンに対する銅(II)錯体の溶解度の著しい増加は、主にヘプタン中におけるメタノール付加錯体の生成によることが明らかとなった。

$\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  は(4)式からわかるように、錯体のヘプタンから極性溶媒への移行の自由エネルギー ( $\mu_{2,\text{p}}^0 - \mu_{2,\text{np}}^0$ ) に対応するものである。ここでは銅(II)錯体とパラジウム(II)錯体の中心金属の違いを考察するために、それぞれの錯体の  $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  を第5図にプロットする。どの溶媒系においても銅(II)錯体よりパラジウム(II)錯体の方が大きな値となっている。これらの錯体は純ヘプタン中では同じ平面四角形の構造を持ち、また不活性なヘプタンと特別な相互作用を持つとは考えられず、類似の溶質-溶媒相互作用を持つと期待される。従って、両錯体間の  $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  の差の原因は主に極性相にあるものと考えられる。第6図に種々の極性溶媒中の銅(II)錯体の吸収スペクトルを示す。いずれの場合も第3図に示した純ヘプタン中のスペクトルとは異なっており、中心金属に対する極性溶媒分子の付加的な配位を示すものである。一方、 $d^8$  のパラジウム(II)は極めて不活性な平面四配位錯体を形成し、そのような溶媒分子の付加配位を受けないものと考えられる。従って、銅(II)錯体とパラジウム(II)錯体の  $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  の差は主に銅(II)錯体への極性溶媒分子の配位結合による相互作用と考えられる。しかしながら、 $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  の差は極性溶媒によって異なっており、これを溶媒の配位能力(塩基性)だけで説明することは難しい。例えば、溶媒分子の塩基性の経験的パラメータであるドナー数 ( $\text{DN}/\text{kcal mol}^{-1}$ )<sup>12)</sup> はジメチルスルホキシド(29.8) > メタノール(19) > 水(18.0) > アセトニトリル(14.1)であり、パラジウム(II)錯体と銅(II)錯体の  $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  の差の順番、水 > メタノール ~ エチレングリコール > ジメチルスルホキシド >



第5図 Comparison of  $\log(S_{2,\text{np}}/S_{2,\text{p}})$  for bis(acetylacetonato)copper(II) with that for bis(acetylacetonato)palladium(II). The numbers correspond to those in Fig.2





第6図 Absorption spectra of bis(acetylacetonato)-copper(II) in the polar solvents containing  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  acetylacetonate.  
 1. DMSO; 2. MeOH; 3. EG; 4. AN; 5. water (pH 8).

アセトニトリルとは異なっている。プロトン性溶媒の方が両錯体間の差が大きくなっていることから、銅(II)錯体中のアセチルアセトナト配位子の酸素原子に対する水素結合<sup>2)</sup>の寄与も考えられる。

結論として、ビス(アセチルアセトナト)-銅(II)と-パラジウム(II)のヘプタン/極性溶媒間の分配係数の差は銅(II)錯体と極性溶媒との配位結合や水素結合のような特殊な相互作用に帰することができる。また、分配係数に対する二相の相互溶解の影響は銅(II)錯体-メタノール系で際立って現われ、ヘプタン相中におけるメタノール付加錯体の生成によることが明らかとなった。一方、パラジウム(II)錯体に対する二相の相互溶解の影響はそれ程大きくはないが、メタノールとアセトニトリルで同程度見られ、この場合は主にヘプタンに極性溶媒が溶解して混合溶媒となり、非極性相の極性が増加したためと考えられる。

本研究にあたり、御協力を賜った東北大学核理研、八木益男先生、榎本和義先生並びにマンソグループの方々に厚く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) H. Watarai, H. Oshima and N. Suzuki : Quant. Struct. -Act. Relat. **3** (1984) 17 .
- 2) H. Imura and N. Suzuki : J. Radioanal. Nucl. Chem. **88** (1985) 63.
- 3) H. Imura and N. Suzuki : Talanta **32** (1985) 785.
- 4) H. Imura, S. Matsumora and N. Suzuki : Bull. Chem. Soc. Jpn. **59** (1986) 621.
- 5) H. Awano, H. Watarai and N. Suzuki : J. Inorg. Nucl. Chem. **42** (1980) 1516.
- 6) N. Suzuki, M. Itoh and H. Watarai : Polyhedron **1** (1982) 383
- 7) A. A. Grinberg and L. K. Simonova : Zh. Prikl. Khim. **26** (1953) 880.
- 8) J. A. Riddick and W. B. Bunger : *Organic Solvents* (Wiley, 1970).
- 9) H. Watarai and N. Suzuki : Bull. Chem. Soc. Jpn. **52** (1979) 2778.
- 10) 高橋淳 : 修士論文 東北大学 1983.
- 11) R. L. Belford, M. Calvin and G. Belford : J. Chem. Phys. **26** (1957) 1165.
- 12) V. Gutmann : Electrochim. Acta **21** (1976) 661.

## ホスホン酸エステルによるウランの液体膜輸送

選 研

大橋伸一・中村重人・秋葉健一

Extraction of uranium (VI) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A) has been examined. This extractant was utilized as a mobile carrier for uranium transport across the liquid membrane supported on a microporous sheet. The addition of 1-decanol improved not only uranium stripping but the membrane stability. Uranium in the feed solution of around pH 3.4 was quantitatively transported against its concentration gradient to the product solution of  $10^{-2}$  - 1 M sulfuric acid. The flux of uranium transport increased with an increase in uranium concentrations less than  $5 \times 10^{-5}$  M, and it remained constant at high concentrations.

## § 1. 緒 言

液体膜法は目的の金属に適した担体により金属イオンを濃度勾配に逆らって能動輸送できることから、広範な金属に応用可能な新しい分離濃縮法として期待されている。

ジ- (2-エチルヘキシル) リン酸 (DEHPA) を輸送担体とした液体膜によるウランの輸送が調べられ<sup>1)</sup>、輸送担体の抽出能は必要以上に強くない方が望ましいことが指摘された。すなわち、抽出能が強過ぎると逆抽出が不完全になり、連続的な液体膜輸送を困難にすることが認められた。

本研究では2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (PC-88A) を用いてウランの抽出挙動を調べ輸送担体への応用を試みた。PC-88AはDEHPAと同じ陽イオン交換型の抽出剤である。一般にその抽出能はDEHPAより幾分弱く、抽出と逆抽出を同時に行う液体膜輸送の担体として適した試薬であると考えられる。このPC-88Aを輸送担体とする含浸型液体膜を用いてウランの輸送条件の検討を行った。

## § 2. 実 験

抽出試薬PC-88Aは大八化学工業所より提供され、ケロシンで希釈して使用した。1-デカノールは125℃、10 mmHgで減圧蒸留した。トレーサーとして用いた<sup>237</sup>Uは東北大学理学部

原子核理学研究施設のLINACからの30–60 MeVの制動放射線を $U_3O_8$ に照射し、 $^{238}U(\gamma, n)$   
 $^{237}U$ により製造した。ウランの分離精製はTBP抽出法により行った。

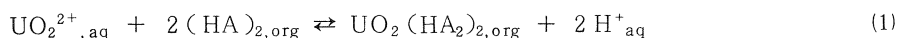
前報に述べた実験装置<sup>2)</sup>を用い、疎水性支持膜として多孔性ポリテトラフルオロエチレン膜  
(フロロポアFP045)を住友電工より購入した。これにPC-88Aを含むケロシン溶液をしみ  
込ませて含浸型液体膜(Supported Liquid Membrane, SLM)を調製した。

逆抽出用の水溶液(product)には通常硫酸を用いた。 $^{237}U$ を含むウラン溶液(feed)はギ  
酸緩衝液によりpHを調製した。feed及びproduct溶液を入れた容器全体を25°Cの恒温槽中  
に入れ、一定速度で振とうする。一定時間毎にそれぞれの溶液から2cm<sup>3</sup>を採取して $^{237}U$ の $\gamma$ 放  
射能を測定し、feed及びproductのウラン濃度の変化を調べた。なお、採取した溶液は測定後  
再び容器内へ戻した。

### § 3. 結果と考察

#### 3.1 PC-88Aによる液-液抽出

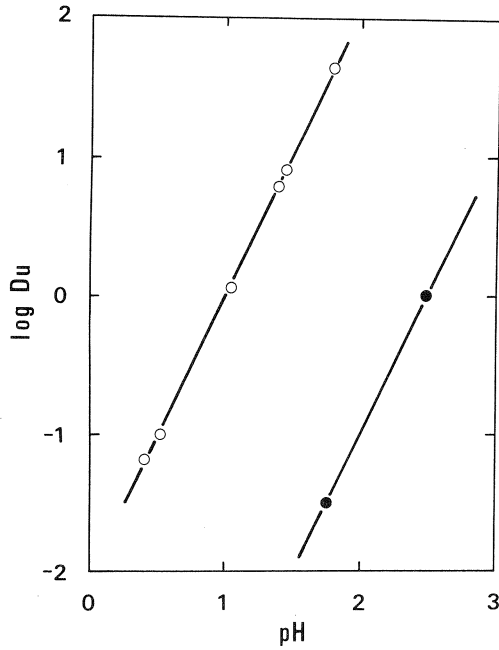
ウランの分配比に対するpHの影響を第1a図に、また抽出試薬PC-88Aの濃度の影響を第  
1b図に示す。PC-88Aはケロシン中で二量体を形成するため濃度は二量体として表した。  
ウランの分配比を $D_u$ とすると $\log D_u$ はpH、 $\log [(PC-88A)_2]$ の両方に対して傾き2で  
直線的に増加した。従ってウランの抽出平衡は次式により表される。



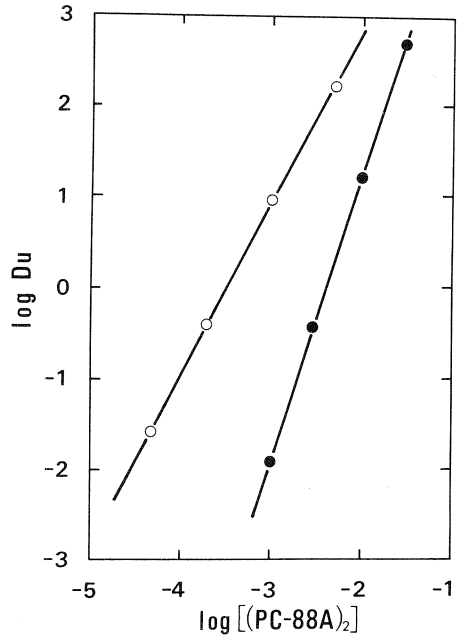
ここでHAはPC-88Aを示す。抽出定数を $K_{ex}$ とすると、実験結果より $\log K_{ex} = 4.2$ が得  
られた。DEHPAの $\log K_{ex}$ は4.5<sup>3)</sup>であり、PC-88Aの方がウランの抽出能は弱いことを示  
している。液体膜輸送において抽出能が強過ぎる担体は逆抽出が困難であり、むしろ抽出能の  
弱いPC-88AはDEHPAよりも液体膜輸送を行うのに適した試薬であると考えられる。

#### 3.2 PC-88Aによる液体膜輸送

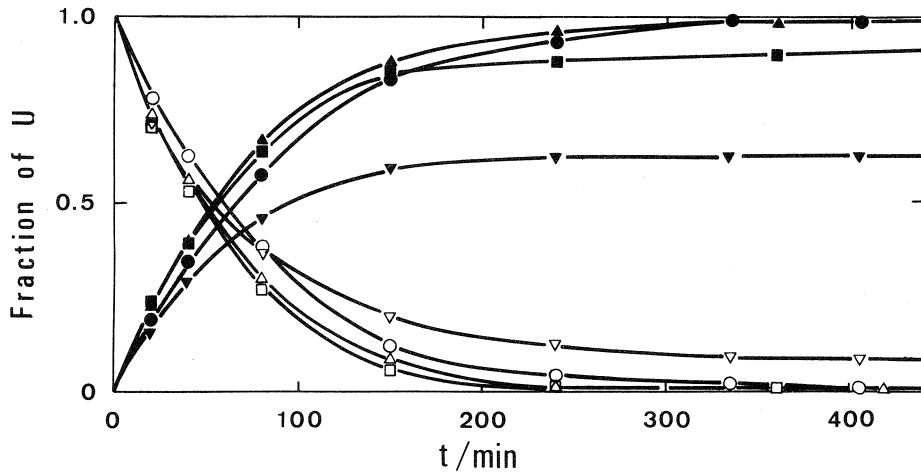
種々の濃度のPC-88Aを含む液体膜によりウランの輸送を行い、その結果を第2図に示す。  
白で示したfeed中のウランの割合は時間と共に減少し、一方、黒で示したproduct中のウラ  
ンの割合は時間と共に増加している。PC-88Aの濃度が $10^{-3}M$ ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )及び $10^{-4}M$   
の場合はウランはfeedからproductへ定量的に輸送されていることがわかる。productの体  
積はfeedの1/10であるから、最終的にはウランは10倍に濃縮されたことになる。しかしPC  
-88Aが $10^{-2}M$ ではproduct側には90%しか輸送されず、さらに $3 \times 10^{-2}M$ では60%しか輸  
送されない。これらの場合には初期のウラン量と比べて、feedとproductを合わせた最終的



第1a 図 Distribution ratio of uranium(VI) as a function of pH.  $10^{-5}$  M U in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  or  $10^{-2}$  M formate buffer solutions. (○)  $10^{-3}$  M  $(\text{PC-88A})_2$ , (●)  $10^{-3}$  M  $(\text{PC-88A})_2$ , 10% 1-decanol.



第1b 図 Distribution ratio of uranium(VI) as a function of concentration of PC-88A. pH 1.40; (○) no 1-decanol, (●) 10% 1-decanol.



第2 図 Transport of uranium across SLM containing PC-88A. Feed:  $10^{-5}$  M U, pH 3.3  $100\text{cm}^3$ ; Product:  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $10\text{cm}^3$ ; SLM:  $[(\text{PC-88A})_2] = (\text{○}, \text{●}) 10^{-4}\text{M}$ ,  $(\text{△}, \text{▲}) 10^{-3}\text{M}$ ,  $(\text{□}, \text{■}) 10^{-2}\text{M}$ ,  $(\text{▽}, \text{▼}) 3 \times 10^{-2}\text{M}$ .

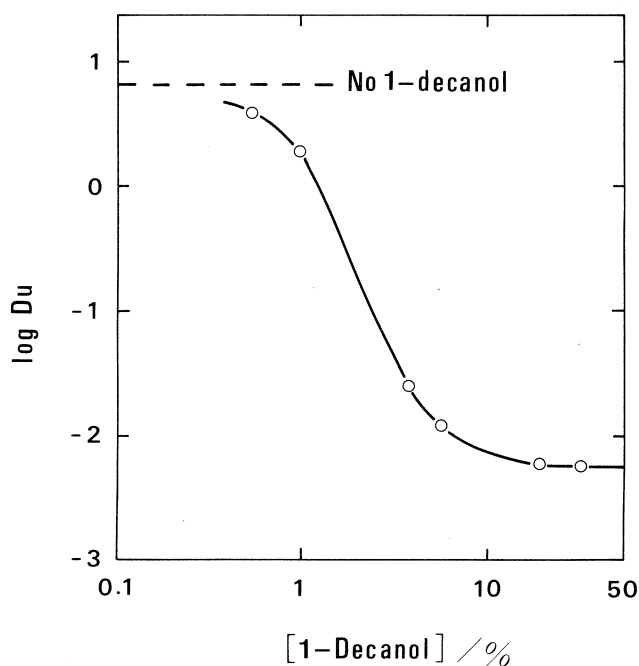
なウラン量は不足している。

ウランが定量的に輸送できない理由としては、試薬濃度が増すと液体膜から product への逆抽出が不完全になって膜内にウランが残留してしまうこと、また、振とう中に膜から剝離した少量の有機相が器壁等に付着してウランを抽出していることが考えられる。担体濃度を高く保ったまま抽出能を低下させることと、膜の安定性を増すことが必要である。

### 3.3 1-デカノール添加の影響

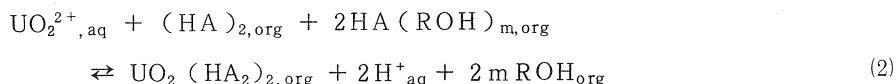
DEHPAによるウランの抽出において、長鎖アルコール、1-オクタノールを添加すると分配比は低下することが示された<sup>1)</sup>。本研究では、分子量が大きく液体膜に安定に保持されることが考えられる1-デカノールを添加して、PC-88Aの抽出能力を低下させることを試みた。第3図に示す様に、1-デカノールを1%程度共存させると分配比は低下しはじめ、10%の共存ではPC-88Aのみの場合に比べて数百分の一に低下する。従って1-デカノールの添加によって分配比を自由に調節することが可能である。

1-デカノールの共存下では  $\log D_u$  の pH に対するプロットは、第1a図に黒丸で示すように、PC-88Aのみの場合に比べて分配比は大幅に低下しているが、傾きは2となる。一方、



第3図 Effect of 1-decanol concentration on distribution ratio.  
pH 1.40;  $10^{-3}\text{M}(\text{PC-88A})_2$ .

$\log Du$  の  $\log [(PC-88A)_2]$  に対するプロットは、第 1b 図に黒丸で示すように 1-デカノール共存下では傾き 3 の直線になる。以上のことから抽出平衡式は次のようになると考えられる。



ここで ROH は 1-デカノールを示す。1-デカノールの添加により二量体となっている PC-88A は一部単量化し、ウランの分配比が低下すると考えられる。

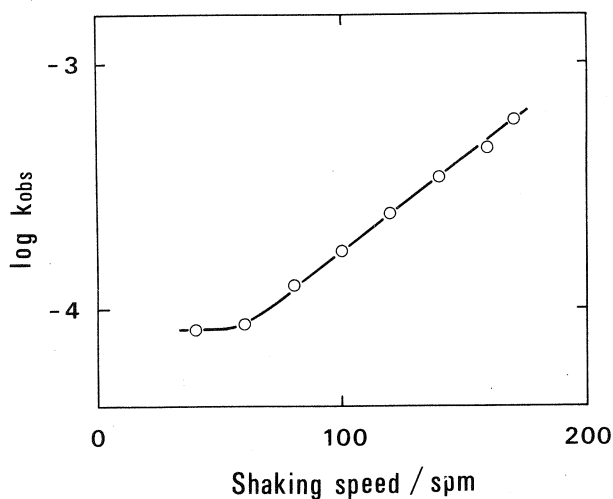
液体膜に 1-デカノールを添加することにより液体膜から product への逆抽出が容易になり、ウランの定量的な輸送が可能であることが確かめられた。また、1-デカノールの添加により、液体膜はより安定にフロロポアに保持されるようになり、1-デカノールを加えない系では 2 時間おきに膜の補修が必要だったが、10% の 1-デカノールを加えた系では 8 時間振とうしても膜の損傷は認められなかった。これらのことから、以後は 10% 1-デカノールを添加した液体膜によりウランの輸送を行った。

### 3.4 振とう速度の影響

feed 中のウラン濃度の減少は次の式で表せる。

$$\ln \frac{[U]_{f,t}}{[U]_{f,0}} = -k_{obs} t \quad (3)$$

ここで  $[U]_{f,0}$  は feed 溶液の初期ウラン濃度、 $[U]_{f,t}$  は時間  $t$  後のウラン濃度である。定数



第 4 図 Effect of shaking speed on  $k_{obs}$ .  
SLM:  $10^{-3} M (PC-88A)_2$ , 10% 1-decanol.

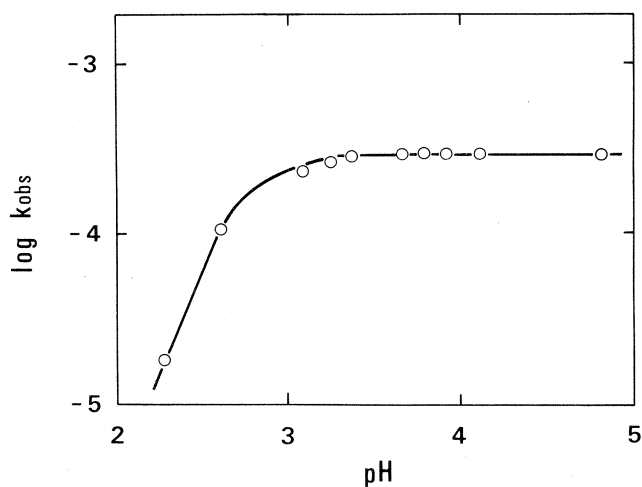
$k_{\text{obs}}$  ( $\text{s}^{-1}$ )は輸送の速度の尺度となることから、見かけの輸送速度定数とした。

$k_{\text{obs}}$  に対する振とう速度の影響を第4図に示す。60 spm (spm = strokes  $\text{min}^{-1}$ ) 以下では  $k_{\text{obs}}$  はほとんど変わらないが、60 spm 以上では振とう数に対して  $\log k_{\text{obs}}$  が直線的に増加している。P. R. Danesi らの研究<sup>4),5)</sup>では、溶液のかくはん速度が十分大きくなると輸送速度が一定になっているが、本研究で用いた振とう装置の最大速度である 170 spm であっても輸送速度は一定にならなかった。170 spm にすると 1-2 時間ほどでフロロポアから有機相が剝離すること、また振とう速度が速すぎて feed 及び product 溶液が容器内にはねることから、これ以上の速度で実験を行うことは無理である。本研究では上記のことを考慮して、実験がしやすくかつある程度の輸送速度が得られる 120 spm で行った。

### 3.5 feed の pH の影響

第5図は feed の pH に対して  $\log k_{\text{obs}}$  をプロットしたものである。pH が 2.6 以下では pH の増加とともに  $k_{\text{obs}}$  が増加することから、この領域では界面での化学反応が律速になっていると考えられる。pH が 3.3 以上では  $k_{\text{obs}}$  は一定となる。この領域ではおそらく feed 溶液から SLM 表面へのウランの拡散が律速となっていると考えられる。液体膜内での拡散が律速となっているとも考えられるが、振とう速度の実験より、振とうを速くすれば  $k_{\text{obs}}$  は増加することから SLM 内拡散律速ではない。

pH が 3.60 以上の場合 feed のウランの減少速度はほぼ一定となる。一方、product のウランの増加速度は pH が高いほど遅くなり膜内へのウランの滞留が認められたが、この原因は明か



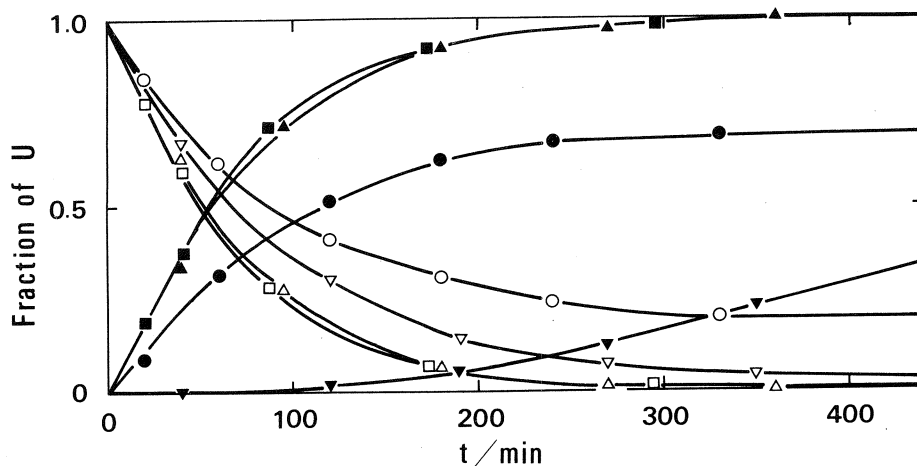
第5図 Effect of pH of feed solution on  $k_{\text{obs}}$ .



でない。これらのことから、以後の実験は輸送速度が大きく、product側に定量的に輸送できるpH 3.3 - 3.5で行う。

### 3.6 productの酸濃度の影響

productの硫酸濃度を変化させた場合のウランの液体膜輸送を第6図に示す。

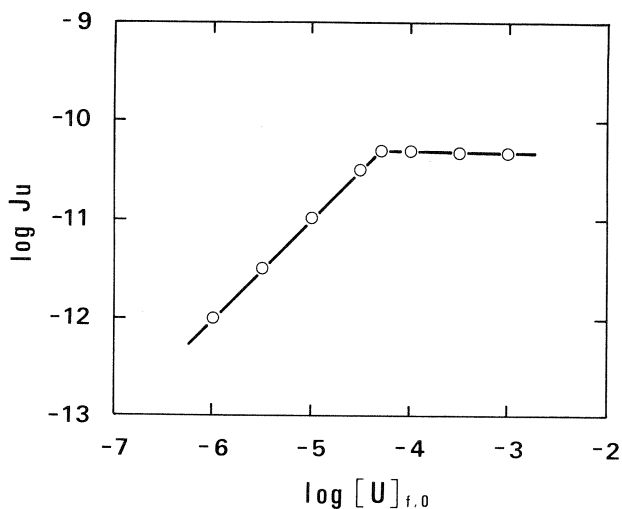


第6図 Effect of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration on transport of uranium.  
Feed : pH 3.4 ; Product :  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = (\text{O}, \bullet) 10^{-3}\text{M}$ ,  $(\Delta, \blacktriangle) 10^{-2}\text{M}$ ,  $(\square, \blacksquare) 10^{-1}\text{M}$ ,  $(\nabla, \blacktriangledown) 3\text{M}$  ; SLM :  $10^{-3}\text{M}(\text{PC}-88\text{A})_2$ , 10% 1-decanol.

硫酸濃度が  $10^{-2}\text{M}$  より低い場合には、feed と product の水素イオン濃度の差が小さいため輸送速度も低く定量的な輸送は困難である。硫酸濃度  $10^{-2} - 1\text{M}$  の領域では feed 側の減少曲線にはほぼ対称な product の増加曲線となり、ウランは膜内に滞留することなく定量的に輸送されていることがわかる。またこの領域では feed の減少曲線はほぼ一致しており、 $k_{\text{obs}}$  の差は小さい。硫酸濃度が  $3\text{M}$  以上の場合には product 側にウランはほとんど逆抽出されず、 $k_{\text{obs}}$  も低下している。硫酸濃度の高い領域での液-液抽出におけるウランの分配比は十分低い値を示しており product 側への逆抽出が遅い理由は不明である。なお、product に硝酸溶液を用いた場合でも、 $10^{-2} - 1\text{M}$  の領域で定量的な輸送が可能であるが、 $2\text{M}$  以下では輸送速度が低下することが認められた。

### 3.7 初期ウラン濃度の影響

定量的なウランの輸送が可能な系において、feedの初期ウラン濃度を広い範囲にわたって変化させ、輸送速度への影響を調べた。ここで液体膜を通過するウランの流束  $J_u$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )



第7図 Effect of uranium concentration on  $J_u$ .

を求めた。初期ウラン濃度に対する  $J_u$  の値を第7図に示す。 $J_u$  は次式により求めた。

$$J_u = \left( \frac{d[U]_{f,t}}{dt} \right)_{t=0} \frac{V_f}{S} \quad (4)$$

ここで  $V_f$  は feed 溶液の体積 (100 cm<sup>3</sup>)、 $S$  は SLM の表面積 (26 cm<sup>2</sup>) である。ウランの流束は低濃度領域では初期ウラン濃度に比例して増加し、やがて一定値となる。log  $J_u$  が一定値となる領域では SLM 内の試薬が全て輸送に費やされるため SLM 中での錯体の拡散が律速となっている。この流束は輸送担体濃度を高くすることにより大きくすることが可能と考えられ、本研究のように 1-デカノールを添加することにより SLM の抽出力を自由にコントロールできる系は担体濃度を増すことも可能で、高濃度のウランの輸送にも有用なものであろう。なお、ウランの初期濃度が大きいときにも最終的にはウランを定量的に輸送できた。

#### § 4. 総括

酸性ホスホン酸エステル PC-88A によるウランの液-液抽出挙動を調べたうえ、この試薬の液体膜輸送担体としての適用性を調べた。PC-88A 含浸型液体膜によりウランの定量的能動輸送が可能であった。また液体膜への 1-デカノールの添加によりウランの有機相への分配比が減少し、高い担体濃度の場合でも product への逆抽出が改善され定量的な輸送が可能となることが示された。さらに膜の安定性が増すこともわかった。広い範囲のウラン濃度において輸

送が可能であり，ウラン濃度が高い場合でも最終的には99%以上のウランを product へ輸送できた。

本研究にあたり， $^{237}\text{U}$ の製造に御協力いただきました八木益男助教授，榎本和義助手ならびにマシングループの方々に感謝致します。

### 参 考 文 献

- 1) 秋葉健一，高橋敏彦，菅野卓治：東北大学選鉱製錬研究所彙報 **40** (1984) 11.
- 2) K. Akiba and T. Kanno: Sep. Sci. Technol. **18** (1983) 831.
- 3) C. J. Hardy: J. Inorg. Nucl. Chem. **21** (1961) 348.
- 4) P. R. Danesi, E. P. Horwitz and P. G. Rickert: Sep. Sci. Technol. **17** (1982) 1183.
- 5) P. R. Danesi, E. P. Horwitz and P. G. Rickert: J. Phys. Chem. **87** (1983) 4708.

## 標準添加内標準法による大気浮遊塵の 光量子放射化分析

核理研

榎本 和義・八木 益男

Multielement photon activation analyses of NBS urban particulate matter and NIES vehicle exhaust particulates have been tried by the internal standard method coupled with the standard addition method. By using two or more major elements in samples as internal standards, 15 or 16 trace elements were determined simultaneously. As results, the highly accurate and precise multielement determination could be achieved, and also the information for homogeneity of interesting element in the sample matrix was obtained additionally by this method.

### § 1. 序

我々によって開発された内標準法<sup>1)</sup>は、分析試料を2分割し、一方に定量目的元素の一定量を添加したうえで照射し、それぞれ定量目的元素と内標準元素から生成する放射性核種の生成比を測定することによって定量する方法である。一般の化学分析で通称される内標準法と区別するために、ここでは「標準添加内標準法」と呼ぶことにした。本法は試料そのものを比較試料として利用するために、いわゆるマトリックス効果を相殺できるだけでなく、試料内に共存する元素を内標準にするために、照射線束を正確にモニターできるという特徴を合せ持つものである。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。

既に、各国で調製された多数の環境標準試料をこの方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<sup>2-4)</sup>。今回は、これまでとは全く組成を異にする2種の大気浮遊塵試料の分析について報告する。

### § 2. 実 験

#### 2.1 試料および試薬

試料は国立公害研究所配布の自動車排出粒子およびNBS配布のSRM-1648 Urban

Particulate Matter を選んだ。前者は高速道路トンネルの排気装置の電気集塵器から採取されたものであり、前段にある布フィルターを透過したエアロゾルであるため、道路起源の粉塵というよりも自動車起源の物質である。試料は指示に従い、乾燥せずに開封時の重量をもとに分析値を表示することにした。後者は米国セントルイス市において1年以上の長期にわたってフィルターバックによって集められた降下煤塵である。この試料はあらかじめ電気オープン中で105℃で4時間乾燥させた。乾燥減量は3.0%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

自動車排出粒子は1g, Urban Particulate Matter は200mg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。乾燥後、ルツボをステンレス製加圧分解容器(ユニシール)の中に入れ、濃硝酸6mlを加えたうえで150℃で5時間放置することによって酸分解した。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。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200mgをとって、高純度アルミニウム箔に包装したうえで、直径10mmのペレット状に成型した。また、未処理の試料も同様の形状に成型した。

## 2.3 照射および測定

照射は加速エネルギー30MeV, 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、試料は新たな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30%もしくはFWHM 1.9 keV, 効率14%)をキャンベラ社製シリーズ35プラスまたは日本原子力事業製Eシリーズマルチチャンネル・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<sup>5)</sup>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 $\gamma$ 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。

定量計算は、あらかじめ定量目的元素および利用する内標準元素を指定し、標準添加量を入

力しておけば計算機により自動的に実行できるようにした。

### § 3. 結果と考察

#### 3.1 定量目的元素と内標準元素

Urban Particulate Matter は定量目的元素として 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。自動車排出粒子ではさらに Ti も定量することにした。これらの定量に利用した核種とその核データは第 1 表(a)に示した。

第 1 表 Nuclear data on photon activation analysis of environmental materials.

(a) Elements to be determined.

Element	Reaction	Half-life	Principal $\gamma$ -ray (keV)
As	$^{75}\text{As}(\gamma, n)^{74}\text{As}$	17.78 d	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	$^{52}\text{Cr}(\gamma, n)^{51}\text{Cr}$	27.70 d	320.1
Cs	$^{133}\text{Cs}(\gamma, n)^{132}\text{Cs}$	6.47 d	667.5
Nb	$^{93}\text{Nb}(\gamma, n)^{92\text{m}}\text{Nb}$	10.15 d	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	$^{123}\text{Sb}(\gamma, n)^{122}\text{Sb}$	2.68 d	564.0
Sr	$^{88}\text{Sr}(\gamma, n)^{87\text{m}}\text{Sr}$	2.80 h	388.4
Ti	$^{48}\text{Ti}(\gamma, p)^{47}\text{Ti}$	3.42 d	159.4
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 $\gamma$ -ray (keV)
Na	$^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$	2.602 y	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	$^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca}$	4.536 d	1297.0
Ti	$^{47}\text{Ti}(\gamma, p)^{46}\text{Ti}$	83.80 d	889.3, 1120.5
Ti	$^{48}\text{Ti}(\gamma, p)^{47}\text{Ti}$	3.42 d	159.4
Ti	$^{49}\text{Ti}(\gamma, p)^{48}\text{Ti}$	43.7 h	983.5, 1037.5, 1312.1
Mn	$^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$	312. d	834.8
Fe	$^{57}\text{Fe}(\gamma, p)^{56}\text{Mn}$	2.579 h	846.8

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、 $r$ 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 $r$ 線だけを利用すると、系統誤差が含まれていても分からないことも考えられるため、ここでは高分解能 $r$ 線スペクトロメトリーの特徴を生かし、環境試料中の主要成分であるNa( $^{22}\text{Na}$ )、Mg( $^{24}\text{Na}$ )、Ca( $^{43}\text{K}$ 、 $^{47}\text{Ca}$ )、Ti( $^{46}\text{Sc}$ 、 $^{47}\text{Sc}$ 、 $^{48}\text{Sc}$ )、Mn( $^{54}\text{Mn}$ )およびFe( $^{56}\text{Mn}$ )の6元素を利用することにした。ただし、自動車排出粒子では上記Tiは除いた。括弧内は生成する核種であるが、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 $r$ 線を内標準ピークとして利用することができた。

### 3.2 標準添加内標準法による定量

標準添加内標準法による定量式は  $x = y / [(R^*/R) - 1]$  で与えられる。ここで、 $y$  は定量目的元素の添加量、 $R$  は、未処理の試料での内標準ガンマ線と定量目的元素に起因する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。

第2表 An example of the computer output of determination.

定量核種 Sr-87m, $r$ 線 388.40 keV : 内標準核種 Sc-47, $r$ 線 159.40 keV							
No.	未処理試料			添加試料			添加試料/未処理試料
	計	数	計数比	計	数	計数比	比 定量値/ $\mu\text{g}$
1	225.0410/	68.6282	3.2791	256.7270/	44.2196	5.8057	1.7812 222.220
2	140.6170/	43.8218	3.2088	218.0300/	37.4917	5.8154	1.7842 221.378
3	157.7510/	47.9437	3.2903	200.1350/	34.2162	5.8491	1.7945 218.497
4				192.9300/	32.6729	5.9049	1.8116 213.891
	平均値		3.2594			5.8438	1.7929 218.997
	標準偏差		0.0442			0.0448	0.0137 3.759
	相対偏差%		1.3552			0.7662	0.7662 1.716

実際の定量計算について Urban particulate matter 中の Sr の定量を例に説明する。第2表は定量結果の計算機による出力例である。まず、3個の未処理試料の定量目的元素と内標準元素からの生成放射能比( $R$ )の標準偏差が添加試料での生成放射能比( $R^*$ )の標準偏差に比べて大きい場合には、試料中での定量目的元素もしくは内標準元素いずれかの不均一性を疑うことができる。幸い、Sr の場合には、表から明らかのように  $R$  および  $R^*$  とともに再現性の良い結果が得られ、未処理の試料および標準添加試料とも十分均一性が保たれていることが示された。ここでは、まず3つの未処理試料から  $R$  の平均値を求めたうえで、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。

第3表は計算機による最終的な定量結果の出力例である。この場合、各  $R^*$  の値を使ったと

きの定量値を示すことになるから、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試料に定量目的元素を添加した際の均一性や各添加試料でのガンマ線ビ

第3表 An example of the computer output of final determination.

[ 定量核種: Sr-87m ]

$r$ 線	UPA1	UPA2	UPA3	UPA4	平均値	標準偏差
159.40	222.220	221.378	218.497	213.891	218.9970+-	3.7585
372.90	218.324	210.700	212.407	229.505	217.7340+-	8.5001
617.80	212.846	193.890	195.609	203.305	201.4120+-	8.6522
846.80	229.534	210.708	208.171	222.289	217.6750+-	10.0130
1368.60	217.878	222.900	211.219	224.734	219.1830+-	6.0487
平均値	220.160	211.915	209.181	218.745	215.000	
標準偏差	+- 6.209	+- 11.598	+- 8.464	+- 10.322	+- 5.292	

ークの計数誤差を反映することになる。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、定量目的元素が均一に添加されていないことを疑う必要がある。表では Fe からの  $^{56}\text{Mn}$  (846 keV) を内標準にした場合に、相対偏差 4.6% と最も大きいばらつきを示したが、有意の差とは認められなかった。

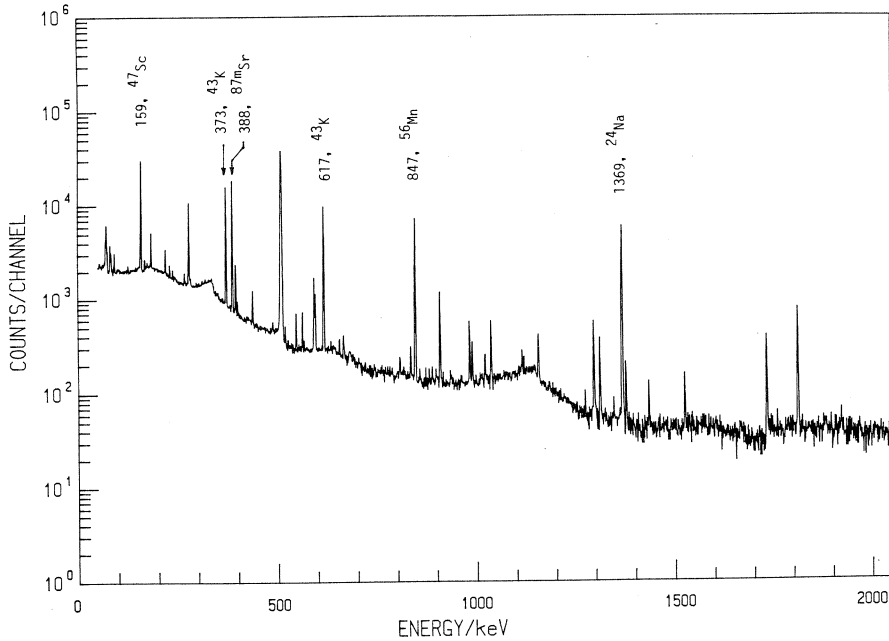
また、各欄の下に示した各試料毎の定量結果の偏差は定量に利用した内標準ガンマ線全体の確かさを反映することになる。第3表とも各試料で相対偏差は5%以下であり、内標準の違いによる有意差は認められなかった。このように、この方法では複数の内標準を定量に利用することによって、定量の正確さを向上させることができるとともに、試料の均一性、そして内標準元素と定量目的元素とが試料内で同一の分布をしているか否かなど通常の定量法では得られない情報を得ることができることになる。

### 3.3 NBS Urban particulate matter

第1図は照射終了から約6時間経過後(第1ラウンド)のガンマ線スペクトルである。第2表でも示したように、この時点では、Mgからの $^{24}\text{Na}$ 、Caからの $^{43}\text{K}$ 、Tiからの $^{47}\text{Sc}$ およびFeからの $^{56}\text{Mn}$ を内標準に利用してSrの定量を行った。また、3日(第2ラウンド)後には、Mgからの $^{24}\text{Na}$ 、Caからの $^{43}\text{K}$ と $^{47}\text{Ca}$ 、Tiからの $^{48}\text{Sc}$ およびMnからの $^{54}\text{Mn}$ を内標準に利用してNiおよびBaの定量を行った。

第2図は照射後6日目(第3ラウンド)のガンマ線スペクトルである。実に数多くのガンマ線ピークが検出されているが、ここではZn、Zr、Sb、CsおよびPbの5元素が精度良く定量できた。内標準にはCaからの $^{43}\text{K}$ と $^{47}\text{Ca}$ 、Tiからの $^{48}\text{Sc}$ およびMnからの $^{54}\text{Mn}$ が利用





第1図 Gamma-ray spectrum of NBS Urban particulate matter obtained 6-hrs after the end of irradiation.

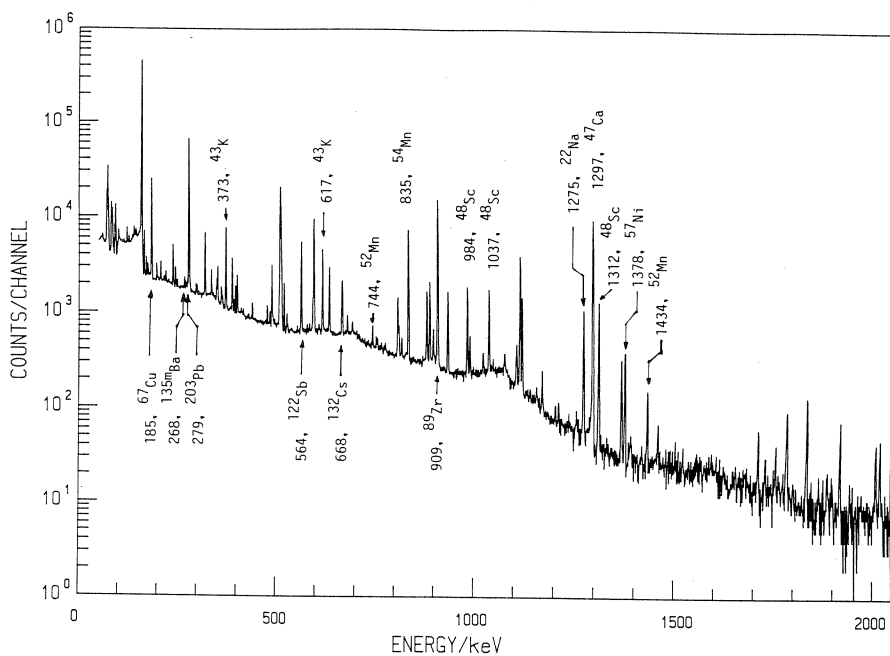
できた。

第3図は約1カ月後(第4ラウンド)のガンマ線スペクトルである。ここでは、内標準にNaからの $^{22}\text{Na}$ 、Tiからの $^{46}\text{Sc}$ およびMnからの $^{54}\text{Mn}$ を利用して、Cr、Co、As、Rb、Y、NbおよびCeの7元素が定量できた。

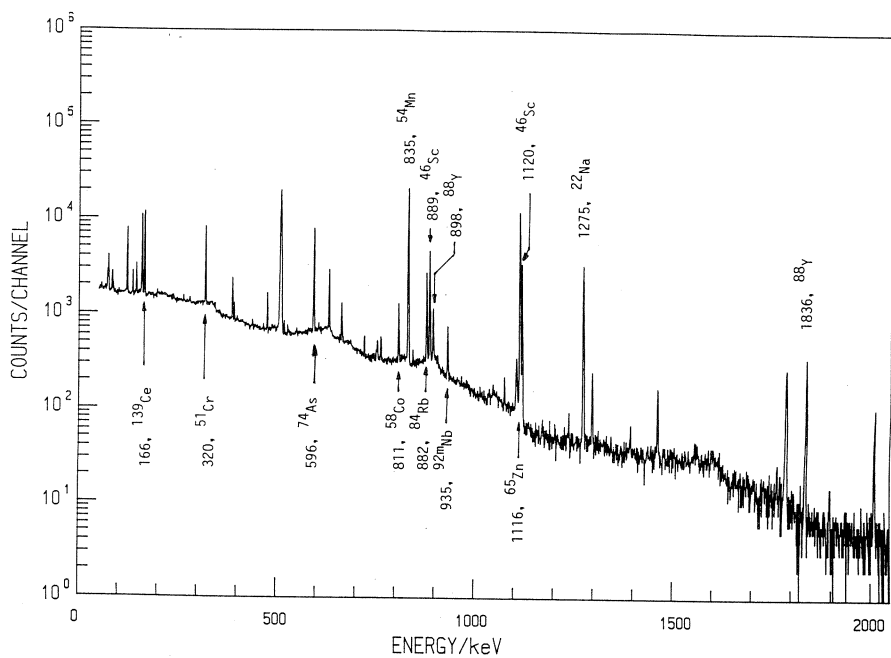
第4表に定量結果を保証値(括弧付は参考値)とともに示した。右欄はE. S. Gladney等<sup>6)</sup>によりまとめられた値である。CeおよびPbでNBSの値に対しやや低い値が得られた以外は、良い一致を示している。Nb、YおよびZrは他の分析結果はこれまで1例しか報告されておらず、重要なデータを提供することができた。

### 3.4 自動車排出粒子の定量

第1ラウンドでは、Mgからの $^{24}\text{Na}$ およびFeからの $^{56}\text{Mn}$ を内標準に利用してTiとSrの定量を行った。また、第2ラウンドでは、Mgからの $^{24}\text{Na}$ およびCaからの $^{43}\text{K}$ と $^{47}\text{Ca}$ を内標準に利用してNiとBaの定量を行った。第3ラウンドでは、内標準にNaからの $^{22}\text{Na}$ およびCaからの $^{43}\text{K}$ と $^{47}\text{Ca}$ が利用でき、Zn、Zr、Sb、CsおよびPbの5元素を定量した。第



第2图 Gamma-ray spectrum of NBS Urban particulate matter obtained 3 days after the end of irradiation.



第3图 Gamma-ray spectrum of NBS Urban particulate matter obtained one month after the end of irradiation.

第4表 Concentration of trace elements in NBS SRM-1648  
Urban Particulate Matter ( $\mu\text{g/g}$ ).

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Certified	Literature* <sup>2</sup>
As	114	117	119	116	116 $\pm$ 2	115 $\pm$ 10	117 $\pm$ 3 (6)
Ba	709	651	724	719	701 $\pm$ 34	(737)* <sup>1</sup>	780 $\pm$ 40 (5)
Ce	49.2	50.1	50.4	51.2	50.2 $\pm$ 0.9	(55)* <sup>1</sup>	55 $\pm$ 4 (4)
Co	17.0	17.0	17.9	16.0	17.0 $\pm$ 0.8	(18)* <sup>1</sup>	19 $\pm$ 5 (5)
Cr	389	413	388	401	398 $\pm$ 12	403 $\pm$ 12	405 $\pm$ 19 (8)
Cs	3.7	3.9	3.6	3.9	3.8 $\pm$ 0.1	(3)* <sup>1</sup>	3.5 $\pm$ 0.2 (3)
Nb	19.9	20.9	17.2	18.4	19.1 $\pm$ 1.6		22 (1)
Ni	76.8	83.4	79.0	74.5	78.4 $\pm$ 3.8	82 $\pm$ 3	88 $\pm$ 13 (7)
Pb	6400	6060	6080	6080	6150 $\pm$ 170	6550 $\pm$ 80	6500 $\pm$ 300(9)
Rb	49.3	45.0	49.4	49.0	48.2 $\pm$ 2.1		54 $\pm$ 3 (4)
Sb	45.8	47.1	46.7	44.4	46.0 $\pm$ 1.2	(45)* <sup>1</sup>	44 $\pm$ 2 (5)
Sr	220	212	209	219	215 $\pm$ 5		207 $\pm$ 15 (3)
Y	15.4	11.8	14.7	11.7	13.4 $\pm$ 1.9		5 (1)
Zn	4780	4900	4720	4710	4780 $\pm$ 90	4760 $\pm$ 140	4700 $\pm$ 160(15)
Zr	148	150	139	155	148 $\pm$ 7		169 (1)

\*1 : Information value ,

\*2 : Compiled data (1984).

4 ラウンドでは Na からの  $^{22}\text{Na}$  および Mn からの  $^{54}\text{Mn}$  を内標準に利用した。

本試料では、定量目的元素と内標準元素とから生成する放射性核種のガンマ線強度比 ( $R$  および  $R^*$ ) について興味ある結果が得られた。まず、標準添加試料では  $R^*$  は再現性の良い値が得られ定量目的元素が均一に添加できたことが確かめられた。しかし、未処理の試料での  $R$  の値にはばらつきがみられた。たとえば、第2ラウンドで検出された Ni からの  $^{57}\text{Ni}$  や Zn から生成した  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  および  $^{67}\text{Cu}$  から放出されるガンマ線の場合、Mg から生成した  $^{24}\text{Na}$  とのガンマ線強度比に対し、Ca から生成した  $^{43}\text{K}$  や  $^{47}\text{Ca}$  とのガンマ線強度比のほうがばらつきが大きかった。それに対し、Ba からの  $^{268\text{m}}\text{Ba}$ , Pb からの  $^{203}\text{Pb}$ , Sb からの  $^{122}\text{Sb}$  および Zr からの  $^{89}\text{Zr}$  などでは、逆に  $^{24}\text{Na}$  とのガンマ線強度比のほうが  $^{47}\text{Ca}$  との強度比に比べて大きいばらつきを示した。第3ラウンドで内標準に利用した  $^{22}\text{Na}$  の場合も、Pb, Sb および Zr で第2ラウンドと同様の傾向を示した。また、第4ラウンドでは内標準の  $^{54}\text{Mn}$  と  $^{22}\text{Na}$  に対し、Ce ( $^{139}\text{Ce}$ ), As ( $^{74}\text{As}$ ), Ti ( $^{46}\text{Sc}$ ) および Zn ( $^{65}\text{Zn}$ ) のばらつきは大きく、Cr ( $^{51}\text{Cr}$ ) や Rb ( $^{84}\text{Rb}$ ) のばらつきは小さかった。以上のことから、Zn のように Na, Ca および Mn と同一分布を示さない元素や、Ba, Pb および Sb のように Ca と同一挙動を示す元素があることが示唆された。試料の不均一は岡本<sup>7)</sup>によっても指摘されており、保証値の決定にあたってはさらに検討が必要とされる。

第5表 Concentrations of trace elements in NIES RM No.8  
Vehicle Exhaust Particulates ( $\mu\text{g/g}$ ).

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	ICP* <sup>1</sup>	AAS* <sup>1</sup>	NAA* <sup>3</sup>	NAA* <sup>4</sup>
As	2.64	2.58	2.67	2.60	2.63±0.04			2.63	2.28
Ba	94	101	88	93	94±6			85.4	111
Ce	3.2	3.2	3.5	3.4	3.3±0.1			3.27	2.9
Co	2.6	3.0	3.0	2.7	2.8±0.2			3.11	3.03
Cr	24.5	22.8	23.8	22.7	23.4±0.9	26.0		23.9	27.2
Cs	0.29	0.29	0.28	0.34	0.30±0.03			0.232	0.24
Nb	0.71	0.69	0.69	0.72	0.70±0.01				
Ni	12.3	13.1	13.7	13.9	13.1±0.6	19.0	18.4		17
Pb	198	199	204	201	200±3	223	229		
Rb	3.4	3.7	3.7	3.9	3.7±0.2			5.19	4.8
Sb	5.4	5.3	5.3	5.4	5.3±0.1			5.54	5.76
Sr	84.9	85.3	87.1	78.4	83.9±3.8	89.3			130
Ti	212	216	209	202	210±6	267		274	
Y	0.92	0.86	0.96	0.91	0.91±0.04				
Zn	825	832	860	827	836±16	1010		1002	740
Zr	5.3	5.6	5.4	5.5	5.4±0.1				

\*1 : Reported by K. Okamoto (1985),

\*2 : Reported by M. Koyama (1986),

\*3 : Reported by Y. Tanizaki (1986).

第5表に定量結果を示した。本試料は現在保証値が出されておらず、比較のため他の分析法<sup>7-9)</sup>による結果を併記した。As, Ba, Ce, Co および Sb では中性子放射化分析の結果と良く一致している。発光分析や原子吸光分析の結果は全般にここで得られた結果に比べやや高い値を示した。

現在、本実験結果をもとに、Urban particulate matter および自動車排出粒子の再実験を計画しており、均一性などについてより詳細な検討を加えることになる。

## 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) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **109** (1987) 237.
- 4) K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. in press.
- 5) M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.
- 6) E. S. Gladney, C. E. Burns, D. R. Perrin, I. Roelandts and T. E. Gills :

NBS special publication 260-88 (1984) p.26.

7) 岡本研作：私信 (1986).

8) 小山睦男：武蔵工業大学原子力研究所年報 **10** (1986) 31.

9) 谷崎良之，永塚澄子：武蔵工業大学原子力研究所年報 **10** (1986) 22.

## 標準添加内標準法による土壌試料の 光量子放射化分析

核理研

榎本 和義・八木 益男

Trace elements in four types of the certified reference materials of soils have been determined by instrumental photon activation analysis using the internal standard method coupled with the standard addition method. Major elements in soil samples, such as Na, Mg, Ca, Ti, Mn and Fe, were used as internal standards, and then fifteen trace elements, such as Cr, Co, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Cs, Ba, Ce and Pb, were determined simultaneously. In order to spike homogeneously the interesting elements into the comparative standard, each sample was processed by the acid pressure digestion method. As a result, it was demonstrated that the highly accurate and precise multielement determination can be achieved.

### § 1. 序

我々によって開発された標準添加内標準法<sup>1)</sup>は、試料そのものを比較試料として利用するために、照射や測定時におけるマトリックス効果が相殺できるとともに、試料および比較試料に照射された線量は試料内に共存する元素を内標準にすることによってモニターされることから、定量に関わる主要な系統誤差の要因が除かれており、正確な定量が実現できる。また、この方法は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も有しており、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。

しかし、前報<sup>2,3)</sup>において報告したように、この方法は試料の前処理が不可欠であり、その際いかに均一に定量目的元素を添加するかが、定量結果に直ちに反映することになる。通常の試料は固体であるため、添加の方法には工夫が要求される。これまで、各種沈積物試料<sup>4,5)</sup>の分析では、試料に定量元素の標準溶液を一定量添加後、シリカゲル中にドープするという簡便法によって十分再現性の良い結果が得られてきた。しかし、土壌試料のように有機物をも含む複雑な組成の試料では、簡便法では良い結果が得られなかった<sup>2)</sup>。前処理操作を複雑にすることは、汚染の原因ともなり、本法の特徴を十分に発揮できないことになるから、最も容易な処

理法として加圧酸分解法を標準添加後の操作に加えることにした。その結果、土壌試料においても再現性の良い定量結果が得られることが示された<sup>3)</sup>。そこで、今回は、さらにいくつかの土壌標準試料の分析を実施したので報告する。

## § 2. 実 験

### 2.1 試料および試薬

試料は IAEA 配布の CRM Soil-5, Soil-7 および BCR 配布の No.142 Light sandy soil, No.141 Calcareous loam soil を選んだ。これらは、いずれも電気オープン中で105°Cで4時間乾燥させた。乾燥減量はそれぞれ 1.4, 1.0, 2.2 および 3.8%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  $\mu\text{g/g}$ )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。次に、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を加えたうえで150°C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

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

Target nuclide (abundance %)	Reaction	Produced nuclide	Half-life	Decay mode	Principal $\gamma$ -ray energy, MeV
<sup>52</sup> Cr (83.79)	( $r$ , n)	<sup>51</sup> Cr	27.7 d	EC	0.320
<sup>59</sup> Co (100)	( $r$ , n)	<sup>58</sup> Co	70.8 d	EC, $\beta^+$	0.811
<sup>58</sup> Ni (68.3)	( $r$ , n)	<sup>57</sup> Ni	36.0 h	EC, $\beta^+$	1.378
<sup>68</sup> Zn (18.8)	( $r$ , p)	<sup>67</sup> Cu	61.9 h	$\beta^-$	0.185
<sup>75</sup> As (100)	( $r$ , n)	<sup>74</sup> As	17.8 d	EC, $\beta^+$ , $\beta^-$	0.596
<sup>85</sup> Rb (72.17)	( $r$ , n)	<sup>84</sup> Rb	32.9 d	EC, $\beta^+$ , ( $\beta^-$ )	0.882
<sup>88</sup> Sr (82.6)	( $r$ , n)	<sup>87m</sup> Sr	2.8 h	IT	0.388
<sup>89</sup> Y (100)	( $r$ , n)	<sup>88</sup> Y	106.6 d	EC	0.898, 1.836
<sup>90</sup> Zr (51.5)	( $r$ , n)	<sup>89</sup> Zr	78.4 h	EC, $\beta^+$	0.909
<sup>93</sup> Nb (100)	( $r$ , n)	<sup>92m</sup> Nb	10.2 d	EC	0.935
<sup>123</sup> Sb (42.7)	( $r$ , n)	<sup>122</sup> Sb	2.68 d	$\beta^-$ , (EC)	0.564
<sup>133</sup> Cs (100)	( $r$ , n)	<sup>132</sup> Cs	6.5 d	EC, ( $\beta^+$ , $\beta^-$ )	0.668
<sup>136</sup> Ba (7.9)	( $r$ , n)	<sup>135m</sup> Ba	28.7 h	IT	0.268
<sup>140</sup> Ce (88.5)	( $r$ , n)	<sup>139</sup> Ce	137.6 d	EC	0.166
<sup>204</sup> Pb (1.42)	( $r$ , n)	<sup>203</sup> Pb	52.0 h	EC	0.279

およびテトラエチルシリケート 2 ml 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°C の電気炉中で 2 時間乾燥した。生成した粉末試料から約 250 mg をとって、直径 10 mm 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  $\mu$ A の電子線を厚さ 2 mm 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 10~15 cm の位置に固定し、それぞれ 3 時間照射した。照射後、試料は新たな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<sup>4)</sup>を用いて行った。照射後、約 1~5 時間, 3~7 日, 3~4 週間の 3 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  $\gamma$  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 定量目的元素と内標準元素

定量目的元素には As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Y,

第 2 表 Available photonuclear reactions for the internal standards and their classification.

Classification	Target nuclide (abundance %)	Reaction	Produced nuclide	Half- life	Decay mode	$\gamma$ -ray used for determination, MeV
Short half-life group	(1) <sup>25</sup> Mg (10.0)	( $\gamma$ , p)	<sup>24</sup> Na	15.0h	$\beta^-$	1.369
	(2) <sup>57</sup> Fe (2.15)	( $\gamma$ , p)	<sup>56</sup> Mn	2.6h	$\beta^-$	0.847
Middle half-life group	(3) <sup>44</sup> Ca (2.09)	( $\gamma$ , p)	<sup>43</sup> K	22.3h	$\beta^-$	0.373, 0.618
	(4) <sup>49</sup> Ti (5.4)	( $\gamma$ , p)	<sup>48</sup> Sc	43.7h	$\beta^-$	0.984, 1.037, 1.312
Long half-life group	(5) <sup>23</sup> Na (100)	( $\gamma$ , n)	<sup>22</sup> Na	2.6y	$\beta^-$ , EC	1.275
	(6) <sup>47</sup> Ti (7.4)	( $\gamma$ , p)	<sup>46</sup> Sc	83.8d	$\beta^-$	0.889, 1.121
	(7) <sup>55</sup> Mn (100)	( $\gamma$ , n)	<sup>54</sup> Mn	312 d	EC	0.835



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は第 1 表に示した。

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、 $r$  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  $r$  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  $r$  線スペクトロメトリの特徴を發揮させ、必ず複数の内標準を利用することにした。内標準元素には土壌試料中の主要成分である Na, Mg, Ca, Ti, Mn および Fe の 6 元素を利用することにした。第 2 表にそれらの核データを示したが、これらの内標準元素から生成する核種には半減期が数時間から年のオーダーのものまでを含んでおり、本実験ではそれらの半減期から大きく 3 つに分類することにした。表に示したように、いずれの測定期間においても、複数のガンマ線を内標準ピークとして利用することができた。

### 3.2 土壌試料のガンマ線スペクトル

土壌試料のガンマ線スペクトルの例として、第 1 図に IAEA Soil-5 の照射後 3 時間、3 日および 1 カ月経過後のスペクトルを示した。

照射後 3 時間では  $^{87m}\text{Sr}$  の 388 keV ガンマ線を利用して Sr の定量をおこなった。また、3 ~ 7 日では Ni, Zn, Zr, Nb, Sb, Cs, Ba および Pb の 8 元素の定量が可能であった。さらに、1 カ月後では Cr, Co, As, Rb, Y および Ce の 6 元素が定量できた。

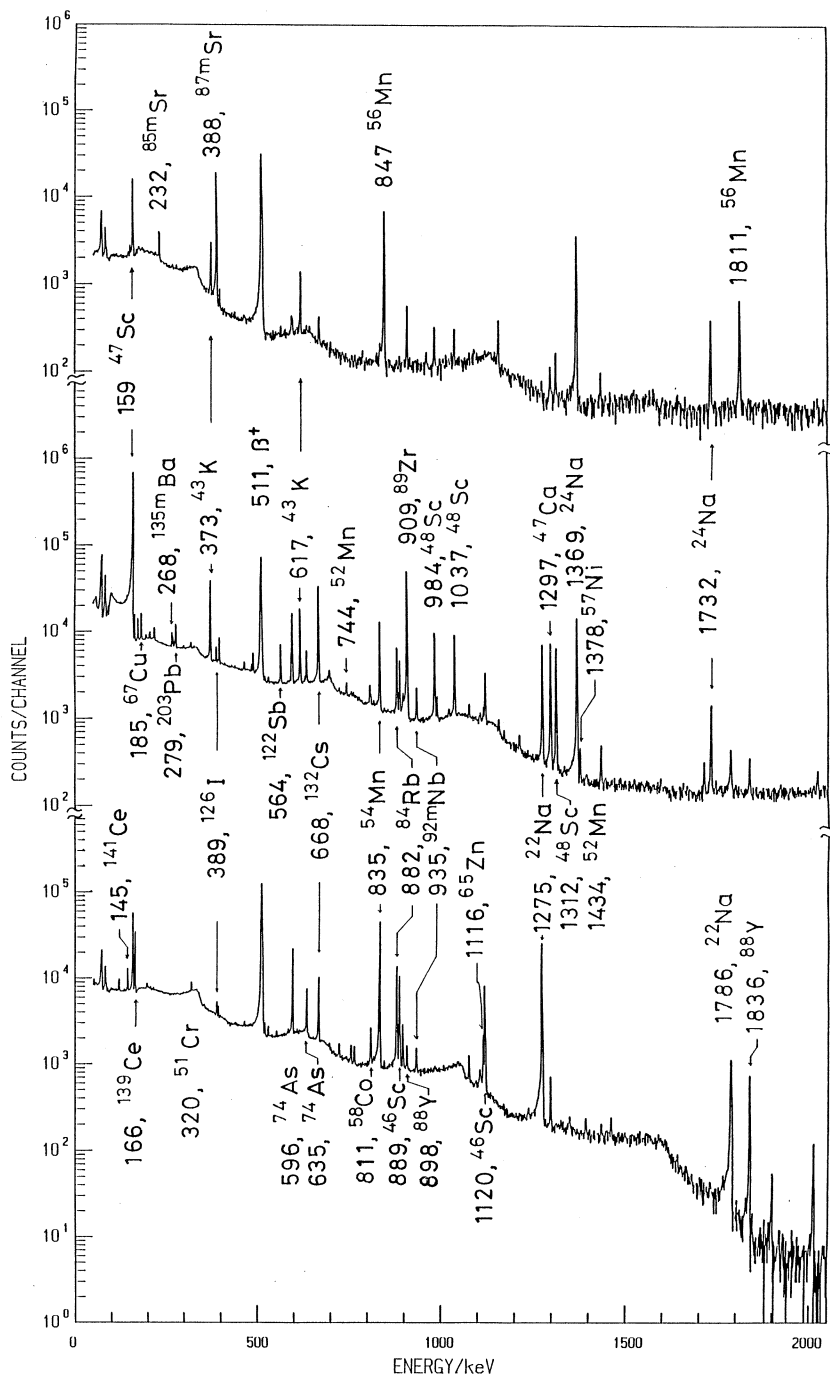
他の土壌試料の場合も、同様であった。

### 3.3 妨 害

核反応やガンマ線の重なりによる妨害は、定量結果にプラス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  $^{51}\text{Cr}$  を利用して定量する際に、Fe からも ( $r, \alpha n$ ) 反応によって  $^{51}\text{Cr}$  が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、Soil-5, Soil-7, Light sandy soil および Calcareous loam soil 中の Fe は、それぞれ 11.1, 6.5, 4.8 および 5.9  $\mu\text{g/g}$  の Cr に相当する妨害となることがわかった。

つぎに、ガンマ線の重なりによる妨害としては、半減期の差を利用する場合と、同一核種から放出される他のガンマ線を使って補正する場合が考えられる。前者には、As ( $^{74}\text{As}$ , 596 keV) および Co ( $^{58}\text{Co}$ , 811 keV) の定量における Ca からの  $^{43}\text{K}$  (594 keV) と  $^{47}\text{Ca}$  (808 keV) の重なり例があるが、1 カ月後に妨害ガンマ線の減衰を待って定量することにした。後者には、Cs ( $^{132}\text{Cs}$ , 668 keV) および Nb ( $^{92m}\text{Nb}$ , 935 keV) の場合に、それぞれ I からの



第1图 Gamma-ray spectra of the IAEA soil-5.  
 Upper, middle and lower spectra were obtained 3 hours,  
 3 days and one month after the end of irradiation, respectively.

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

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Certified	
Cr	31.9	28.3	35.7	29.2	31.3±3.3	28.9±2.8	*2
Co	16.5	15.1	16.3	16.3	16.1±0.6	14.8±0.76	*1
Ni	6.6	6.3	5.9	5.8	6.2±0.4	(13)	*3
Zn	375	393	359	370	374±14	368±8.2	*1
As	102	109	99	105	103±3	93.9±7.5	*1
Rb	137	136	131	136	136±3	138±7.4	*1
Sr	327	327	355	336	336±13	(330)	*3
Y	21.1	22.6	22.0	21.7	21.8±0.6	(21)	*3
Zr	224	238	222	213	224±10	(221)	*3
Nb	11.6	11.1	9.8	12.8	11.3±1.2	(9)	*3
Sb	15.2	17.3	16.4	15.2	16.0±1.0	14.3±2.2	*2
Cs	61.8	63.3	57.5	57.5	60.0±3.0	56.7±3.3	*2
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
Pb	127	138	128	142	133±7	129±26	*2

\*1 : Recommended values with a relatively high degree of confidence,

\*2 : Recommended values with a reasonable degree of confidence,

\*3 : Non-certified values.

第4表 Concentrations of trace elements in IAEA CRM Soil-7 ( $\mu\text{g/g}$ ).

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Certified	Confidence interval
Cr	70.8	79.0	64.8	72.3	71.7±5.8	60	49 - 74
Co	8.7	9.6	9.3	9.7	9.4±0.5	8.9	8.4 - 10.1
Ni	24.1	22.7	24.9	23.0	23.7±1.0	26*	21 - 37
Zn	102	97	104	89	98±7	104	101 - 113
As	13.5	13.1	13.6	13.9	13.5±0.3	13.4	12.5 - 14.2
Rb	50.9	51.3	51.9	51.2	51.3±0.4	51	47 - 56
Sr	112	114	112	109	112±8	108	103 - 114
Y	21.0	21.7	21.5	21.2	21.4±0.3	21	15 - 27
Zr	165	173	177	174	172±5	185	180 - 201
Nb	10.6	10.2	10.1	9.9	10.2±0.3	12*	7 - 17
Sb	1.5	1.7	1.6	1.7	1.6±0.1	1.7	1.4 - 1.8
Cs	5.2	5.2	5.4	5.4	5.3±0.1	5.4	4.9 - 6.4
Ba	143	123	130	124	130±9	159*	131 - 196
Ce	58.5	59.6	62.4	62.9	60.8±2.2	61	50 - 63
Pb	55.0	57.6	59.0	58.2	57.4±1.7	60	55 - 71

\* : Non-certified values.

第5表 Concentrations of trace elements in BCR No.141 Calcareous loam soil ( $\mu\text{g/g}$ ).

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Presented (n)*1
Cr	77.4	79.0	83.6	82.5	80.6 $\pm$ 2.9	75.0 $\pm$ 10.4 (15)
Co	9.7	10.0	9.5	9.4	9.6 $\pm$ 0.3	9.2 $\pm$ 1.1 (7)
Ni	33.8	33.3	29.7	32.9	32.4 $\pm$ 1.8	30.9 $\pm$ 3.2 (13)
Zn	68.5	67.8	57.1	65.1	64.6 $\pm$ 5.2	81.3 $\pm$ 3.7*2
As	7.7	7.7	7.7	7.8	7.7 $\pm$ 0.1	7.9 $\pm$ 1.3 (4)
Rb	83.6	86.4	86.5	86.5	85.8 $\pm$ 1.4	95 (1)
Sr	566	566	582	556	568 $\pm$ 10	470 $\pm$ 40 (2)
Y	23.1	23.0	23.5	24.9	23.6 $\pm$ 0.9	24 (1)
Zr	115	121	116	117	117 $\pm$ 3	120 (1)
Nb	10.6	10.5	10.8	11.0	10.7 $\pm$ 0.2	10 (1)
Sb	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1 (2)
Cs	6.8	6.6	6.3	6.2	6.5 $\pm$ 0.3	
Ba	260	244	225	234	241 $\pm$ 15	243 $\pm$ 11 (2)
Ce	54.4	55.5	55.5	56.3	55.4 $\pm$ 0.8	81 (1)
Pb	29.2	24.5	22.2	29.7	26.4 $\pm$ 3.6	29.4 $\pm$ 2.6*2

\*1 : Number of reports,

\*2 : Certified value.

$^{126}\text{I}$  (666 keV) と Fe からの  $^{52}\text{Mn}$  (936 keV) が妨害することが考えられる。幸い、 $^{132}\text{I}$  は 388 keV のガンマ線も放出するため、あらかじめ 666 keV とのピーク面積比を検出器毎に求めておき補正することにした。 $^{52}\text{Mn}$  の場合も 744 keV と 1434 keV の  $r$  線を同時に放出するため、これら 2 本のガンマ線を利用して補正が可能であった。

### 3.4 定量結果

第3表に IAEA CRM Soil-5 の定量結果を示した。定量値の相対標準偏差は Cr と Nb で 10% を越えた以外は 5% 以下であった。Ni の定量結果は IAEA の参考値の約 1/2 と小さい値を示したが、その他の元素では推奨値の範囲内で良く一致した。

第4表に IAEA CRM Soil-7 の定量結果を IAEA から報告された推奨値および 95% の信頼限界とともに示した。Cr, Zn および Ba は 4 回の分析の相対偏差が 5% 越え、平均値も信頼限界の濃度幅ぎりぎりの値を示したが、これは主にガンマ線の計数誤差に起因するものであった。その他の元素では本実験の結果と IAEA の推奨値は非常に良く一致していることがわかる。

第5, 6表にそれぞれ BCR Calcareous loam soil (CLS) と Light sandy soil (LS S) の定量結果をしめした。これらの試料は重金属分析用に調製されたものであるが、保証値

第6表 Concentrations of trace elements in BCR No.142 Light sandy soil ( $\mu\text{g/g}$ ).

Element	No.1	No.2	No.3	No.4	Average	Presented (n)* <sup>1</sup>
Cr	99.0	88.2	97.2	94.9	94.8 $\pm$ 4.7	74.9 $\pm$ 9.4 (15)
Co	9.3	8.5	8.9	9.3	9.0 $\pm$ 0.4	7.9 $\pm$ 1.1 (7)
Ni	27.0	24.7	27.0	25.3	26.0 $\pm$ 1.2	29.2 $\pm$ 2.5* <sup>2</sup>
Zn	96.8	85.4	89.3	92.0	90.9 $\pm$ 4.8	92.4 $\pm$ 4.4* <sup>2</sup>
As	16.0	14.5	14.7	14.9	15.0 $\pm$ 0.7	16.5 $\pm$ 2.0 (4)
Rb	94.6	92.3	92.3	93.5	93.2 $\pm$ 1.1	105 (1)
Sr	164	167	172	169	168 $\pm$ 4	165 $\pm$ 1 (2)
Y	28.9	29.4	27.2	27.3	28.2 $\pm$ 1.1	30 $\pm$ 1 (2)
Zr	393	418	475	488	443 $\pm$ 45	390 (1)
Nb	14.7	14.2	13.9	14.1	14.2 $\pm$ 0.3	14 (1)
Sb	2.1	1.6	1.9	2.1	1.9 $\pm$ 0.2	2.5 $\pm$ 0.7 (2)
Cs	5.9	5.5	5.2	5.9	5.6 $\pm$ 0.3	
Ba	446	439	484	416	446 $\pm$ 28	453 $\pm$ 26 (2)
Ce	72.7	68.2	67.5	68.0	69.1 $\pm$ 2.4	83 $\pm$ 19 (2)
Pb	30.3	26.7	30.3	30.2	29.4 $\pm$ 1.8	37.8 $\pm$ 1.9* <sup>2</sup>

\*1 : Number of reports,

\*2 : Certified value.

の示された元素は前者で Zn と Pb, 後者で Ni, Zn および Pb だけであり, 他の元素は Indicative value として報告されたものである。CLS では Zn が, また LSS では Pb が保証値に比べて低い値を示した。他の元素の場合は報告値と良い一致を示しているが, 詳細な比較のためには, 今後他の分析法によるデータが集積されることが望まれる。

### 参 考 文 献

- 1) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **83** (1984) 319.
- 2) 八木益男, 榎本和義 : 核理研研究報告 **18** (1985) 320.
- 3) 榎本和義, 八木益男 : 核理研研究報告 **19** (1986) 88.
- 4) K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. **100** (1986) 287.
- 5) M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **109** (1987) 237.
- 6) M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.

## 機器光量子放射化分析法による環境試料中の タリウムおよびウランの定量

核理研

梶本和義・八木益男

By the instrumental photon activation analysis using comparative method, thalium and uranium in various environmental materials have been determined. All results were shown to be reasonably accurate and precise. The detection limits of thalium and uranium were 0.2~0.3 and 0.3~0.5  $\mu\text{g/g}$ , respectively.

### § 1. 序

放射化分析の活用法としては、標準物質などの分析を目的としたものと、ルーチン分析を目的としたものがある。前者は主に精度、正確さに重点が置かれ、後者はより多くの試料についてより多くの元素を簡便に定量することに重点が置かれる。我々はこれまで精度、正確さを向上させるための定量法の開発に重点を置いてきた。

ところで、放射化分析が分析手段として確立されるとともに、地球科学、生物科学および材料科学といった分野でも広く活用され、放射化学以外の分野の利用者が増加する傾向が生まれ、そのため、だれでも容易に利用できるような方法の開発が望まれるようになってきた。そこで、本研究ではルーチン分析に適していると考えられる比較法による光量子放射化分析のための自動定量プログラムを開発し、実際に環境試料の分析に適用することを試みた。

比較法では、比較試料中に含まれている元素で、その濃度が分っているものであれば定量可能であるが、ここではタリウムおよびウランの2元素の定量をおこなうことにした。これら2元素のうち、タリウムは光量子放射化分析で高感度に定量できる特徴的な元素のひとつであるにもかかわらず、これまで報告の少ない元素である<sup>1-3)</sup>。タリウムは中性子放射化分析による定量が難しく、他の機器分析法でも定量例の少ない元素であるから、光量子放射化分析による定量の可能性を明らかにすることは有意義であるといえる。また、ウランは環境科学や材料科学の分野で最近非常に関心が寄せられている元素のひとつである。しかし、ウランの非破壊分析法としては中性子放射化分析が主に利用されているだけで、光量子放射化分析の例<sup>1, 4-6)</sup>はいまだ数少ない。

## § 2. 実 験

### 2.1 試 料

比較試料にはウランおよびタリウムの濃度が比較的高く、保証値も示されているNBS配布のSRM-1633a Coal Fly Ashを選んだ。また、分析した試料のリストは第1表に示した。これらは、いずれも所定の乾燥条件で乾燥した状態での重量をもとに濃度を表示することにした。

第1表 Environmental reference materials used as analytical samples.

Sample designation	Description	Organization
1633a*	trace elements in coal fly ash	NBS
1645	river sediment	NBS
1646	estuarine sediment	NBS
1648	urban particulate matter	NBS
SOIL-5	soil	IAEA
SL-1	lake sediment	IAEA
SOIL-7	soil	IAEA
SD-N-1/2	marine sediment	IAEA
38	fly ash from pulverized coal	BCR
146	sewage sludge of mainly industrial origin	BCR
176	city waste incineration ash	BCR
BCSS-1	marine sediment	NRC
MESS-1	marine sediment	NRC

\* : Used as a comparative standard.

あらかじめ乾燥させた試料から約300 mgをとって、高純度アルミニウム箱に包装し、直径10 mmのペレット状に成型した。各試料ペレット12個および比較試料5個を一組にして石英管に封入した。その際、試料に照射された線量を見積るため、試料3個毎に比較試料を1個配置させることにした。

### 2.2 照射および測定

照射は加速エネルギー30 MeV、平均電流150  $\mu$ Aの電子線を厚さ2 mmの白金板で制動輻射に転換して行なった。試料管は水冷式照射ホルダー内の白金板後方10~15 cmの位置に固定し、それぞれ3時間照射した。照射後、試料は新たな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ペラ社製シリーズ 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<sup>7)</sup> 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  $\gamma$  線が S/N 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。

### 2.3 定 量

測定と解析はそれぞれ独立したプログラムにより行われる。まず, 自動測定装置によって収集された測定データはフロッピー・ディスクに保存される。つぎに, ガンマ線スペクトル解析プログラムではあらかじめ入力された手順に従って連続的に測定データを読み込み, 指定ピークの解析を実行し, 解析結果をディスクに保存する。この解析プログラムでは, 減衰補正やガンマ線ピークの重なりによる妨害の補正も行なうようになっている。最後に, 得られたピーク解析結果をもとに, あらかじめ入力された照射条件, 試料の重量や照射位置などのデータおよび比較試料中の定量目的元素の濃度データを使って定量が実行される。なお, ここでは制動輻射は白金コンバータからの距離にしたがって指数関数的に減衰するものとして各試料に照射された線束の補正を行なうことにした。

## § 3. 結果と考察

### 3.1 Tl と U の光量子放射化

第 2 表に Tl および U の光核反応を生成核種の核データとともに示した。Tl の定量には 2 つの核反応の利用が考えられるが, 反応収率, ガンマ線の分岐比から,  $^{202}\text{Tl}$  のほうが定量に適している。妨害核反応としては  $^{204}\text{Pb}(\gamma, \text{pn})^{202}\text{Tl}$  反応が考えられるが, 実際に Pb を照射しても  $^{202}\text{Tl}$  は検出されなかった。ガンマ線の重なりによる妨害の例としては, Zn から  $^{70}\text{Zn}(\gamma, \text{n})^{69\text{m}}\text{Zn}$  反応で生成する  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  からの 438.7 keV ガンマ線が考えられる。しかし, 実際

第 2 表 Nuclear data of photon activation on Tl and U.

Target (abundance, %)	Reaction	Product	Half-life	Decay mode	$\gamma$ -ray (keV)
$^{203}\text{Tl}$ (29.5)	$(\gamma, \text{n})$	$^{202}\text{Tl}$	12.2 d	EC	439.6
$^{203}\text{Tl}$ (29.5)	$(\gamma, 2\text{n})$	$^{201}\text{Tl}$	73 h	EC	167.4
$^{238}\text{U}$ (99.275)	$(\gamma, \text{n})$	$^{237}\text{U}$	6.75 d	$\beta^-$	208.0, 59.5



には標的核の存在比が0.62%と少ないこと、および生成核の半減期が14hと $^{202}\text{Tl}$ に比べて短いことからほとんど妨害とはならなかった。

Uの定量には、 $^{237}\text{U}$ を利用するのが最も適していると考えられる。ガンマ線は表記の2本が感度良く測定できる。このほかにも内部転換に伴うNpの特性X線の利用の可能性もあるが、通常のガンマ線スペクトロメトリーでは208.0 keVガンマ線を利用するのが最も容易である。しかし、ガンマ線の重なりによる妨害としては、Gaから $^{69}\text{Ga}(\gamma, 2n)^{67}\text{Ga}$ 反応で生成する $^{67}\text{Ga}$ からの209.0 keVガンマ線やTmから $^{169}\text{Tm}(\gamma, 2n)^{167}\text{Tm}$ 反応で生成する $^{167}\text{Tm}$ からの207.8 keVガンマ線などが考えられる。 $^{67}\text{Ga}$ の場合は300 keVガンマ線のピーク強度から209 keVガンマ線の強度を見積ることができるが、ほとんど妨害は無視できる程度であった。環境試料中のTmの分析値はほとんど報告されていないため、妨害の正確な評価は難しいが、クラーク数から考えて無視できると予想された。

### 3.2 比較試料

NBS SRM 1633a Coal fly ashはTlおよびUの両元素の保証値が報告されており、しかもそれぞれ $5.7 \pm 0.2$ および $10.2 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ と定量に十分な濃度で含まれているため、比較試料として最適であると考えられた。

### 3.3 Tlの定量結果

第3表にTlの定量結果を示したが、保証値が報告されているのはNBS SRM 1645 River sedimentのみであるが、本法の結果と良く一致している。また、参考値の表示された3つの

第3表 Analytical data for triplicate determinations of Tl in various environmental reference materials.

Sample	No. 1	No. 2	No. 3	Average	Certified
NBS 1645	1.5	1.5	1.2	$1.4 \pm 0.2$	$1.44 \pm 0.07$
NBS 1646	0.5	0.6	0.7	$0.6 \pm 0.1$	0.5*
NBS 1648	2.6	2.6	3.3	$2.8 \pm 0.4$	
IAEA SOIL-5	1.0	0.8	0.9	$0.9 \pm 0.1$	
IAEA SD-N-1/2	1.2	1.1	1.4	$1.2 \pm 0.2$	
IAEA SOIL-7	0.4	0.5	0.8	$0.6 \pm 0.2$	
IAEA SL-1	1.1	0.7	1.2	$1.0 \pm 0.3$	
BCR 38	2.6	2.8	3.0	$2.8 \pm 0.2$	
BCR 146	1.4	1.5	1.2	$1.4 \pm 0.2$	
BCR 176	2.7	3.1	3.1	$3.0 \pm 0.2$	
NRC BCSS-1	0.6	0.7	0.6	$0.6 \pm 0.1$	0.6*
NRC MESS-1	0.9	0.8	0.7	$0.8 \pm 0.1$	0.7*

\* : Information value.

試料の場合も実験値と良く一致しており、その他の試料では再現性の良い値が得られた。実用的な定量下限として、ガンマ線ピーク下のバックグラウンド計数の標準偏差の3倍のピークを与える量と定義すると、本実験条件ではTlの濃度として0.2~0.3  $\mu\text{g/g}$  という値が得られた。このことから、光量子放射化分析ではTlが  $\mu\text{g/g}$  オーダーの濃度で含まれていれば、十分な精度、正確さで定量可能であることが示された。

### 3.4 Uの定量結果

第4表にUの定量結果を示した。保証値が報告されている試料のなかでNBS SRM 1648

第4表 Analytical data for triplicate determinations of U in various environmental reference materials.

Sample	No. 1	No. 2	No. 3	Average	Certified
NBS 1645	1.2	1.1	1.1	1.1 $\pm$ 0.1	1.11 $\pm$ 0.05
NBS 1646	3.2	2.8	2.9	3.0 $\pm$ 0.2	
NBS 1648	6.2	6.0	6.0	6.1 $\pm$ 0.1	5.5 $\pm$ 0.1
IAEA SOIL-5	3.0	3.0	2.9	3.0 $\pm$ 0.1	3.15 $\pm$ 0.45
IAEA SD-N-1/2	2.4	2.3	2.6	2.4 $\pm$ 0.2	2.41(2.29-2.53)
IAEA SOIL-7	2.3	2.3	2.6	2.4 $\pm$ 0.2	2.6 (2.2 -3.3 )
IAEA SL-1	3.8	3.9	3.9	3.9 $\pm$ 0.1	4.02 $\pm$ 0.32
BCR 38	6.5	6.9	6.9	6.8 $\pm$ 0.2	
BCR 146	2.6	2.5	2.4	2.5 $\pm$ 0.1	
BCR 176	4.3	3.9	3.7	4.0 $\pm$ 0.3	
NRC BCSS-1	2.6	2.6	2.5	2.6 $\pm$ 0.1	3*
NRC MESS-1	3.9	4.2	3.6	3.9 $\pm$ 0.3	5*

\* : Information value.

Urban particulate matter のみがやや高め値を示した以外は、定量値と保証値の一致は良かった。実用的な定量下限をTlと同様に定義すれば、本実験条件ではUの濃度として0.3~0.5  $\mu\text{g/g}$  という値が得られた。このことから、光量子放射化分析ではTlと同様にUが  $\mu\text{g/g}$  オーダーの濃度で含まれていれば、十分な精度、正確さで定量可能であることが示された。

## § 4. まとめ

以上、本研究では今回開発したルーチン分析用プログラムの実用性をテストする意味で、他の分析例が少なく、光量子放射化分析で特徴的な元素であるタリウムおよびウランを選び、実際に定量を行なった結果、非常に再現性良く、しかも保証値と良く一致した定量値が得られることが示された。現在、標準試料の分析やガンマ線スペクトルデータ、核データなどをファク

ト・データベースとして光ディスクに保存する計画を立てており、それらをもとに自動測定・自動定量システムとしてさらに発展させる予定である。

### 参 考 文 献

- 1) A. Chattopadhyay : J. Radioanal. Chem. **37** (1977) 785.
- 2) Chr. Segebade, H. U. Fusban and H.P. Weise : J. Radioanal. Chem. **59** (1980) 399.
- 3) Ch. Berthelot, G. Carraro and V. Verdingh : J. Radioanal. Chem. **60** (1980) 443.
- 4) 鈴木信男, 半沢和文, 榎本和義 : 核理研研究報告 **14** (1981) 73.
- 5) Chr. Segebade and H. U. Fusban : Radiochem. Radioanal. Lett. **48** (1981) 329.
- 6) T.G. Pringle, S. Landsberger, W.F. Davidson, R.E. Jervis : J. Radioanal. Nucl. Chem. **90** (1985) 363.
- 7) M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.

# 阿武隈山地，田人岩体の地球化学的研究

山形大，理学部地学\*

田中久雄・吉田武義\*・青木謙一郎\*

## § 1. はじめに

田人岩体は南部阿武隈山地に分布する，東西約10 km，南北約30 kmの南北に伸びた岩体で，露出面積は約250 km<sup>2</sup>に達する。岩体はトータル岩と花崗閃緑岩を主とする花崗岩類と少量の斑れい岩類よりなり，鉱物組成と全岩化学組成において幅広い変化範囲を示す。岩体の南部は上君田岩体と呼ばれることもあるが<sup>1)</sup>，それは北部の岩体と連続しているので，本報告では一括して田人岩体と呼ぶことにする。岩体の北部は御齊所・竹貫変成岩類にとりまかれ，南部は鳥曾根岩体に貫入されている。岩体は南側で厚くなり，くさび状の断面形を示すことが重力探査により明らかにされている<sup>2)</sup>。岩体北部の南北約20 kmにわたる地域についての地質学的・記載岩石学的報告が，Shido<sup>3)</sup>，田中<sup>4)</sup>によりなされている。本岩体のK-Ar全岩年代は104 Ma<sup>5)</sup>，K-Ar角閃石年代は102-108 Ma<sup>6)</sup>，K-Ar黒雲母年代は89-95 Ma<sup>5, 6)</sup>，Rb-Sr全岩年代は156 Ma<sup>8)</sup>，Rb-Sr全岩・黒雲母年代は87 Ma<sup>5)</sup>である。

田中<sup>4)</sup>は岩石記載，貫入関係，全岩化学組成に基づき，田人岩体を5つの型に分類し，全体としてより珪長質な岩石ほど，新しい時期に貫入したことを明らかにしている。Kuroda *et al.*<sup>9)</sup>は角閃石と黒雲母の水素同位体組成に基づき，岩体を2つのグループに分類している。この様に分類された岩体について，微量元素の変化傾向を明かにすることは，異なった岩型間の成因関係を解明し，岩体の多様性をもたらした要因を解析するのに有効である。そこで，すでに全岩，角閃石，黒雲母の主要化学組成，F含有量，水素同位体比が明らかにされている岩石試料について，微量元素の化学分析を行った。そして，得られた微量元素組成に基づき，田人岩体について地球化学的検討を行った。

## § 2. 田人岩体の概略

田人岩体の主体は花崗岩類で，東側に斑れい岩質の小岩体が点在する(第1図)。花崗岩類は貫入の順に古い方から，明神石型，小室型，入旅人型の3つの型に分類できる。明神石型は斑れい岩類と同時ないし先行して貫入し，小室型と入旅人型は斑れい岩類に遅れて貫入したと推定されている。以上を貫いて少量のアプライト・ペグマタイトが存在している。

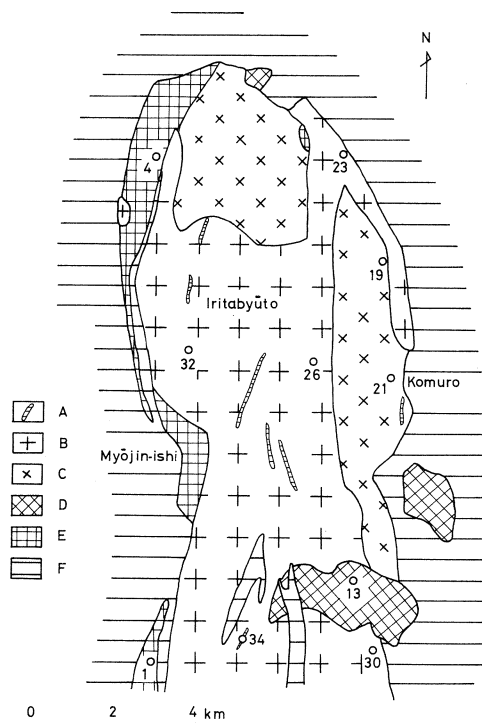
斑れい岩類は主に斜長石，ホルンブレンド，カミングトン閃石よりなり，その量比は大きく

変化する。しばしば、かんらん石、斜方輝石、単斜輝石、石英を含有し、構成鉱物の大きさは様々で、岩質はコートランド岩質から斜長岩質にわたる。斑れい岩類の $\text{SiO}_2$ は45-53%と比較的変化幅が小さい割に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ は大きく変化する。

明神石型は岩体の西側に帯状に分布し、粗一中粒、均質で、Streckeisenの深成岩類の命名法<sup>10)</sup>に従うと、トータル岩である。苦鉄質鉱物として15-20%の黒雲母と5-20%の長柱状のホルンブレンドを含有し、時に単斜輝石、カミングトン閃石、稀に斜方輝石を伴う。岩石により最大5%のアルカリ長石が存在する。岩石の $\text{SiO}_2$ は54-59%である。

小室型は岩体の北端と東側に分布し、中粒のトータル岩よりなる。明神石型と異なり、単斜輝石、斜方輝石、カミングトン閃石、アルカリ長石を含有することはない。一般にホルンブレンドと黒雲母をそれぞれ10-20%含む。岩石の $\text{SiO}_2$ は53-58%で、明神石型のそれとほぼ同じである。

入旅人型は岩体の主体をなして中央部に分布し、粗一中粒で、花崗閃緑岩と少量のトータル岩、石英モンゾ閃緑岩よりなる。北部の岩石は斑晶状の石英を、南部の岩石はやや片麻状で斑晶状のアルカリ長石を有することが多い。一般に5-15%の黒雲母と最大5%に達するホルンブレンドが含有されるが、後者は全く存在しないこともある。本岩型中には暗色包有岩類が偏在し、多い所では露頭表面積の半分に達することがある。岩石の $\text{SiO}_2$ は60-71%とやや幅広い範囲にあるが、多くの岩石の $\text{SiO}_2$ は68-71%である。 $\text{SiO}_2$ が68-71%の岩石は、斑晶状のアルカリ長石が存在し4%前後の $\text{K}_2\text{O}$ を有するものと、斑晶状の石英が存在し2-2.5%の $\text{K}_2\text{O}$ を有するものとに分けられる。アプライトは $\text{SiO}_2$ (72-75%)と $\text{K}_2\text{O}$ (4.7-5.5%)に富む。



第1図 Geological map of the Tabito pluton and sampling sites.

- A : Aplites and pegmatites,
- B : The Iritabyūto type,
- C : The Komuro type,
- D : Gabbroic rocks,
- E : The Myojin-ishi type,
- F : Metamorphic rocks.

明神石型, 小室型, 入旅人型はイルメナイトと微量の黄鉄鉱より主になる不透明鉱物を最大1%含有する。以上の様に, 田人岩体を構成する岩石は造岩鉱物の種類と量比において多様であり, そのSiO<sub>2</sub>は45-75%と非常に幅広い範囲にある。

### § 3. 岩石の化学組成

すでに主成分元素組成<sup>4)</sup>とF含有量<sup>11)</sup>が報告されている岩石試料10個について, Rb, Zr, Cs, Ba, Ce, Sr, Y, Sc, Co, Ni, Zn, Cr, Nbの13微量元素の分析を行った。分析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, 30 MeV加速電子を用いて, 光量子放射化分析法<sup>12)</sup>により行った。第1図に試料の採取位置, 第1表にモード組成, 第2表に主成分・微量元素組成とK/Rb比を示した。分析した試料は斑れい岩からアプライトにわたり, SiO<sub>2</sub>は49.7から71.6%と幅広い範囲にある。そこで, SiO<sub>2</sub>に対して第2図では主成分酸化物, 第3図では微量元素とK/Rbをとり, 化学分析値を点示した。

主成分元素組成をみると, 多少のばらつきはあるが, SiO<sub>2</sub>が増加するとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO +

第1表 Modal compositions (vol.%) of the rocks of the Tabito pluton.

No.	1	4	13	19	21	23	26	30	32	34
Quartz	15.1	23.2	6.3	17.4	21.7	14.5	24.6	43.4	51.7	30.4
K-feldspar	0.1					8.8	4.3	10.9	2.0	27.8
Plagioclase	48.0	43.5	58.8	49.1	53.0	61.0	52.0	37.3	36.3	36.4
Biotite	18.3	15.9	6.7	14.9	15.9	11.8	15.2	8.1	9.7	5.1
Hornblende	18.1	16.4	17.8	17.2	8.0	3.3	3.4	0.4	0.1	
Cummingtonite			8.2							
Clinopyroxene		0.3								
Opaque	0.2	0.2	1.8	0.8	0.7	0.4	0.1		tr	0.3
Apatite	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.2				
Sphene	0.1	0.4		0.1	0.1	tr	0.4		0.2	
Allanite				tr						tr
Color Index	36.8	33.4	34.9	33.5	25.3	15.7	19.1	8.5	10.0	5.4

1 & 4 : The Myojin-ishi type,

1. Hornblende biotite tonalite  
(7281409).

4. Clinopyroxene bearing biotite  
hornblende tonalite (7272613).

13. Biotite cummingtonite hornblende  
quartz gabbro (80204).

19 & 21 : The Komuro type,

19. Biotite hornblende tonalite  
(7272216).

21. Hornblende biotite tonalite

(51505).

23-32 : The Iritabyūto type,

23. Hornblende biotite quartz  
monzodiorite (7272307).

26. Hornblende biotite tonalite  
(51506).

30. Hornblende bearing biotite  
granodiorite (40608).

32. Hornblende bearing biotite  
tonalite (72017).

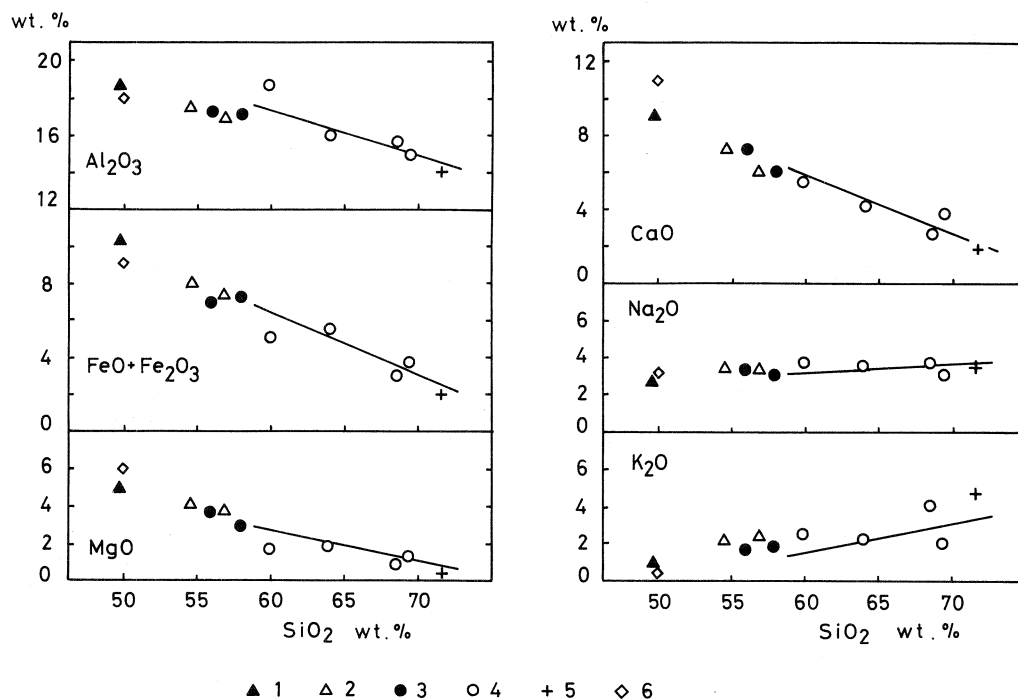
34. Aplite (7281506A).

第2表 Chemical compositions of the rocks of the Tabito pluton.

No.	1	4	13	19	21	23	26	30	32	34
wt.%										
SiO <sub>2</sub>	54.61	56.82	49.74	55.98	58.07	59.92	63.98	68.61	69.38	71.60
TiO <sub>2</sub>	1.31	1.38	1.66	1.33	1.30	0.80	0.92	0.32	0.52	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.59	16.89	18.62	17.32	17.11	18.77	15.98	15.67	14.98	14.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38	1.43	1.91	1.31	2.04	1.81	1.18	0.75	0.92	0.49
FeO	6.56	5.92	8.40	5.62	5.22	3.15	4.40	2.24	2.78	1.50
MnO	0.18	0.15	0.19	0.14	0.12	0.10	0.10	0.09	0.05	0.05
MgO	4.05	3.70	4.83	3.79	2.87	1.73	1.93	0.90	1.30	0.38
CaO	7.29	6.00	9.09	7.21	6.18	5.58	4.30	2.79	3.86	1.96
Na <sub>2</sub> O	3.40	3.27	2.70	3.34	3.16	3.68	3.68	3.69	3.14	3.47
K <sub>2</sub> O	2.12	2.30	0.86	1.64	1.88	2.46	2.28	4.12	2.03	4.77
H <sub>2</sub> O+	1.42	1.35	1.66	1.70	2.04	1.44	0.98	0.57	0.70	0.73
H <sub>2</sub> O-	0.08	0.14	0.16	0.13	0.20	0.20	0.06	0.10	0.05	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.12	0.27	0.14	0.21	0.09	0.14	0.11	0.16	0.08
Total	100.08	99.47	100.09	99.65	100.40	99.73	99.93	99.96	99.87	99.40
ppm										
Rb	46.3	64.2	17.3	36.7	45.4	71.6	63.9	126	126	86.3
Zr	89	198	71	112	118	160	162	144	147	163
Cs	2.21	2.14	1.44	2.16	3.92	3.20	2.14	3.99	4.21	2.05
Ba	140	516	90	243	470	362	444	522	325	727
Ce	32.0	41.4	28.8	33.6	36.6	34.1	51.4	36.4	37.6	94.4
Sr	439	367	447	522	554	486	411	368	350	255
Y	21.7	34.9	24.8	15.3	16.6	23.1	18.7	14.0	18.7	18.7
Sc	15.1	28.1	26.4	17.6	15.3	14.6	14.3	4.4	2.4	6.3
Co	22.3	19.3	27.0	21.3	17.1	8.7	11.3	4.5	5.0	1.6
Ni	20.4	19.8	9.1	33.8	9.0	8.6	7.7	4.7	2.5	3.7
Zn	88	102	112	109	81	51	83	66	74	34
Cr	55.4	47.7	28.0	57.1	8.6	9.8	14.1	11.9	4.0	-
Nb	11.5	16.8	12.1	11.4	11.6	12.2	14.4	9.8	11.6	16.3
F	532	809	564	546	681	537	676	406	424	194
K/Rb	380	297	413	371	343	285	296	271	134	459

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaOが減少し, Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oがやや増加する傾向を示す。SiO<sub>2</sub>の似た岩石と比較した場合, 明神石型は小室型よりややK<sub>2</sub>Oに富み, CaOに乏しい。No.32を除く入旅人型とアプライトは, 日本の花崗岩類の平均組成<sup>3)</sup>よりややK<sub>2</sub>Oに富む以外, 後者と似た主成分組成を有する。

微量元素組成をみると, Rb, Zr, Cs, Ba, Ce はSiO<sub>2</sub>が増加すると全体として増加する。これらのインコンパティブル元素はK<sub>2</sub>Oとの相関がよい。Sc, Co, Ni, Znはばらつきはあるが, SiO<sub>2</sub>が増加すると減少する。CrはSiO<sub>2</sub>が57%以下の岩石で高く, 57%以上の岩石では低い



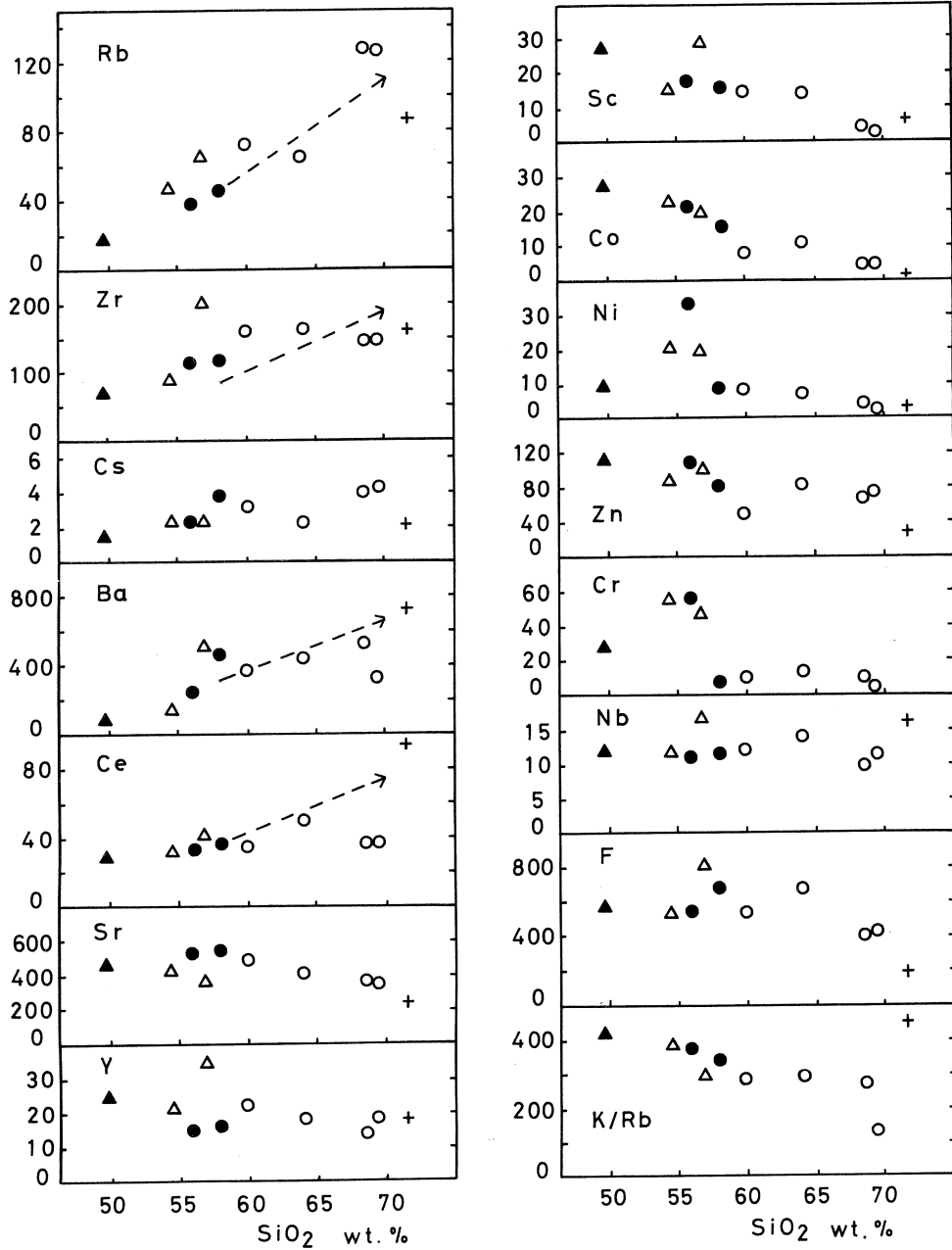
第2図 Variation of major elements with  $\text{SiO}_2$  for the rocks of the Tabito pluton.  
 1: Gabbro, 2: The Myojin-ishi type, 3: The Komuro type,  
 4: The Iritabyūto type, 5: Aplite, 6: The presumed assemblage of hornblende<sub>0.5</sub> and plagioclase( $\text{An}_{50}$ )<sub>0.5</sub>. Solid lines are variation trends of average Japanese granitic rocks (Aramaki *et al.*, 1972).

値で一定する。これは前者が後者よりホルンブレンドに富み（前者で16~18%，後者で0-8%），かつ前者中のホルンブレンドが後者中のものよりMg/(Mg+Fe)比が高く<sup>14)</sup>Crに富むと推定されることによる。SrとFは $\text{SiO}_2$ が64%以下ではほぼ一定で，それ以上では $\text{SiO}_2$ の増加と共にやや減少する。YとNbは全体を通してほぼ一定である。K/Rb比はアプライトが著しく高い値を示すのを除き，全体として $\text{SiO}_2$ が増加すると減少する。

No. 4（明神石型）は $\text{SiO}_2$ の似た他の岩石と比較して，Zr, Y, Sc, Nbにかなり富むが，それはそれらの元素にとむスフェーン<sup>15, 16)</sup>とジルコンがやや多く含有されているためである。No. 19（小室型）はやや高いNi含有量を示すが，それは黄鉄鉱がやや多く存在するためと思われる。 $\text{SiO}_2$ の似た岩石で比較した場合，明神石型は小室型よりRbとYに富み，Srに乏しい。他の微量元素組成には2つの岩型で目だった差異は認められない。

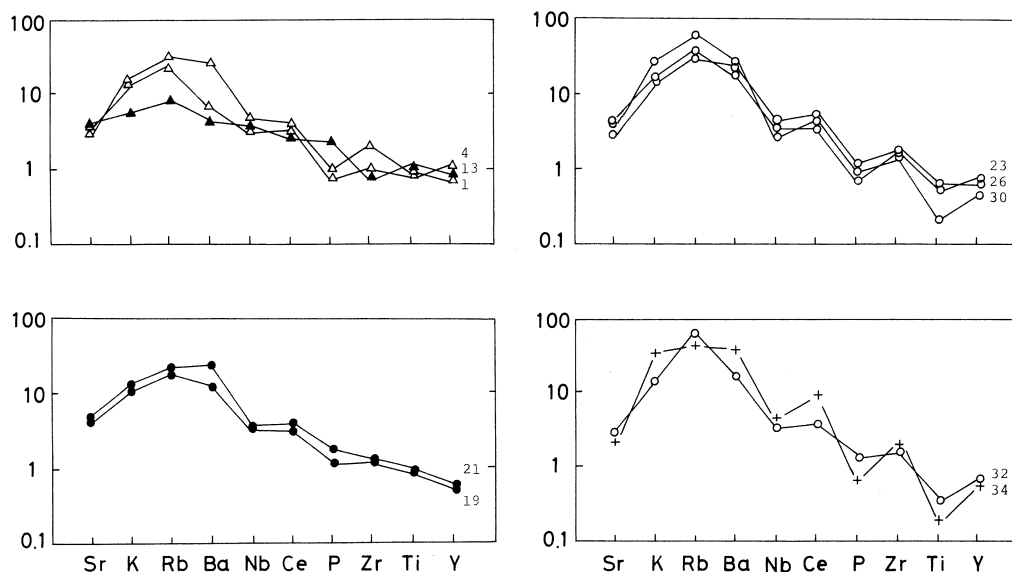
田人岩体の岩石は，南部阿武隈山地の西堂平岩体，並びに八溝山地の馬頭岩体の比較的 $\text{K}_2\text{O}$





第3図 Variation of trace elements (ppm) and K/Rb ratio with SiO<sub>2</sub> for the rocks of the Tabito pluton.

The same symbols as in Fig. 2. Dashed lines with arrows show a calculated change of melt composition by 60% crystallization of hornblende<sub>0.5</sub> plagioclase<sub>0.5</sub> from the presumed melt of SiO<sub>2</sub> 58%, Rb 45 ppm, Zr 90 ppm, Ba 300 ppm and Ce 37 ppm. Calculation was made based on Rayleigh fractionation model, using distribution coefficients given in Table 3.



第4図 MORB-normalized incompatible element patterns after Pearce (1983).

Symbols are the same as in Fig.2, and figures in quadrilaterals correspond to sample numbers given in Tables 1 and 2.

に富む斑れい岩、石英閃緑岩、花崗閃緑岩<sup>17,18)</sup>よりもRb, Ba, Srに乏しい。そして、それらインコンパティブル元素の存在量、並びにSrが分化と共にやや減少する傾向は、北上山地のⅡ帯・Ⅲ帯・Ⅴ帯の非アルカリ深成岩類<sup>19,20,21)</sup>のそれとほぼ一致している。Zr, Ce, Y, Zn, Nbの存在量はオーストラリアのⅠタイプの花崗岩類<sup>22)</sup>のそれと類似している。

Pearce<sup>23)</sup>の方法に従い、インコンパティブル元素についてMORBで規格化したパターンを第4図に示した。いずれの岩石とも岩型の違いとは無関係に、Sr, K, Rbの順に増加し、Ba, Nbと減少し、Ceでやや増加し、P, Zr, Ti, Yに比較的乏しいパターンを示す。このパターンは北上山地Ⅴ帯の遠野花崗岩体<sup>21)</sup>、島弧あるいは活動的大陸縁辺部の火山岩<sup>23,24)</sup>のパターンとよく似ている。

#### § 4. 2つの初生マグマとその起源

田人岩体にはSiO<sub>2</sub>が70%前後の花崗閃緑岩が幅広く分布しているのに対して、斑れい岩は小規模露出するのみであり、前者を斑れい岩質マグマからの in situ での分化により直接導くことは量的に困難である。また、SiO<sub>2</sub>変化範囲の似ている明神石型と小室型ではCaO, K<sub>2</sub>O, Rb, Y, Sr量が一貫して異なり、貫入の時期と構成鉱物の種類も異なる。斑れい岩類と同時

ないし先行して貫入した明神石型の  $\text{SiO}_2$  (54–59%) は前者のそれ (45–53%) に連続すると共に、構成鉱物に2つの岩型で共通するものが多い。さらに、斑れい岩類・明神石型のグループと、小室型・入旅人型・アプライトのグループとでは、角閃石と黒雲母の水素同位体比が明瞭に異なり、2つのグループでマグマの水が異なっていたと推定されている<sup>9)</sup>。初生のマグマは2つのグループで異なっていたのであろう。斑れい岩類と明神石型の  $\text{SiO}_2$  は45–59% であり、露出面積は2つの岩型ではほぼ等しい。小室型・入旅人型・アプライトの  $\text{SiO}_2$  は53–75% であるが、70%前後の岩石が幅広く露出する。各グループの岩石の化学組成範囲と構成する岩石の量をうまく説明するために、前者には  $\text{SiO}_2$  が50%前後、後者には58%前後の初生マグマが推定される。

MORBで規格化したインコンパティブル元素存在量はいずれも似たパターンを示す(第4図)。また、岩石はいずれも Rb, Y, Nb に比較的乏しく、Pearce *et al.*<sup>25)</sup> の  $\text{SiO}_2$ -Rb,  $\text{SiO}_2$ -Y,  $\text{SiO}$ -Nb, Nb-Y, Rb-(Y+Nb) (第5図) の各図で、島弧の花崗岩類の領域に点示される。この様に全ての岩石が岩型の違いに関係なく、いくつかの共通した化学的性質を示す。2つの初生マグマの起源物質はある共通した化学的性質を有するものであろう。

田人岩体の Rb-Sr 全岩アイソクロン法により求めた Sr 初生値は 0.7056<sup>8)</sup> であり、マントルの部分熔融により生成するマグマの値よりやや高い。この Sr 初生値は田人岩体が下部地殻の部分熔融により生成したマグマ、マントルで生成し地殻物質を多少同化したマグマ、ないし沈み込む海洋地殻に由来した Sr にとむ流体相に汚染されたマントルの部分熔融により生成したマグマのいずれかからもたらされたことを示している<sup>26, 27, 28, 29)</sup>。Pearce<sup>23)</sup> は田人岩体とインコンパティブル元素存在パターンが似ている島弧あるいは活動的大陸縁辺部の火山岩の Sr, K, Rb, Ba の正異常の原因として、沈み込む海洋地殻由来の Sr, K, Rb, Ba に富化した流体相により、起源物質であるマントルが汚染されたことを指摘している。田人岩体のマグマの起源物質は汚染されたマントルか、あるいはかつて汚染されたマントルの部分熔融により生成し、現在下部地殻を構成している塩基性岩ないし中性岩の可能性もある。なお、下部地殻由来の岩石として東北日本では唯一報告されている、秋田県男鹿半島の目潟火山噴出物に捕獲されている塩基性岩は Sr 同位体比が 0.7030–0.7048 と比較的小さく<sup>30)</sup>、Rb と Nb に乏しく Ba にやや富み<sup>31)</sup>、インコンパティブル元素存在パターンが田人岩体と全く異なる。従ってそのような化学組成の塩基性岩は田人岩体の起源物質としては不適切であらう。

前に述べた様に、斑れい岩類・明神石型の初生マグマの  $\text{SiO}_2$  は約50%、小室型・入旅人型・アプライトの初生マグマの  $\text{SiO}_2$  は約58%と推定される。斑れい岩類・明神石型は小室型より

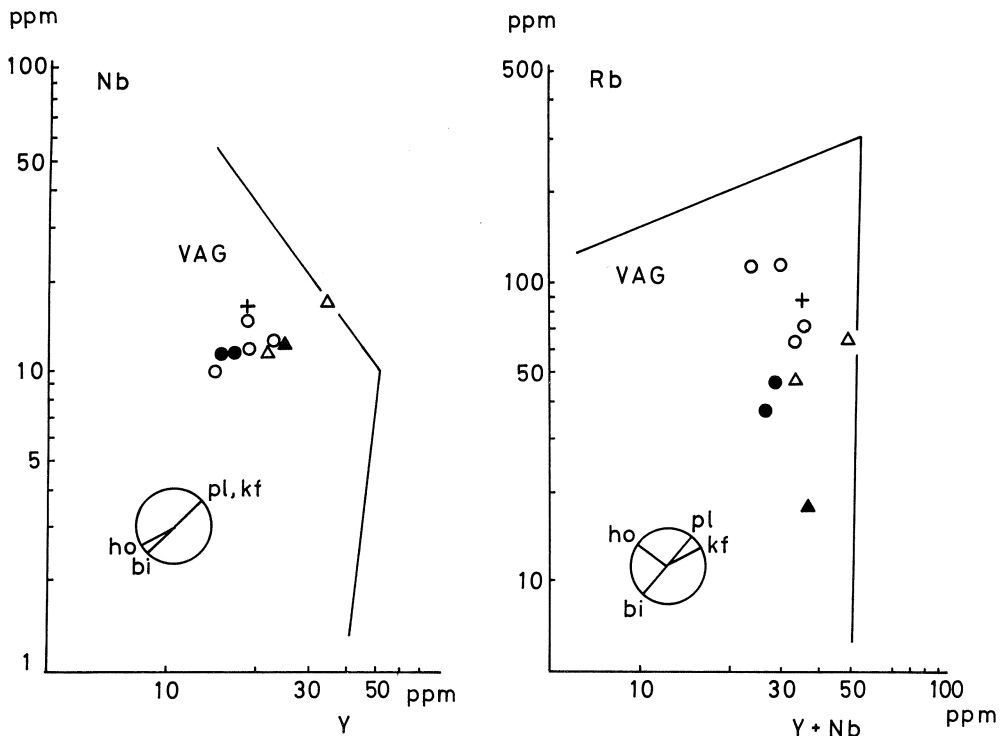
Srに乏しく、Yに富む(第3図)ことから、前者の初生マグマは後者よりSrに乏しく、Yに富んでいたと推定される。もし2つのマグマの起源物質が同じで、共通の始原マグマからの分別結晶作用によりそれらが導かれたとすると、晶出初期にSiO<sub>2</sub>とSrに乏しくYに富むホルンブレンドが多量に晶出し、始原マグマから分別・除去されたはずである。起源物質が同じで、部分溶融の程度の違いにより2つのマグマが生成した可能性は、田人岩体においては、より高温の高い程度の部分溶融により生成するSiO<sub>2</sub>に乏しいマグマが早期に活動していることから考えにくい。

2つのマグマが独立に、性格的によく似た別個の起源物質の部分溶融により生成した可能性も考えられる。角閃石と黒雲母の水素同位体比は2つのマグマの水が異っていたことを示しており<sup>9)</sup>、このモデルに都合がよい。このマグマの水の違いは、2つの起源物質で海洋地殻由来の流体相の化学組成とそれによる汚染の程度が異なっていたためかもしれない。Coastal batholith<sup>32)</sup>とPeninsular Ranges batholith<sup>33)</sup>では田人岩体と同様に、早期に活動した少量の斑れい岩類が多量の花崗岩類に伴って分布している。これら2つの batholiths ではマントルないし下部地殻で生成した斑れい岩質マグマが熱源として働き、上方の地殻を部分溶融させ、多量の花崗岩マグマを生成したと考えられている。田人岩体でも同様の発生モデルが可能ではあるが、前に述べた様に目潟火山の下部地殻由来の塩基性岩と化学的性質の似た岩石は起源物質として適当ではない。

以上田人岩体のマグマの起源について可能なモデルを簡単に述べたが、どのモデルが最も妥当かの検証には、今後多数の試料の微量元素、Sr・Nd同位体組成等を明らかにし、初生マグマの化学的性質を厳密に解析することが必要である。

## § 5. ホルンブレンドと斜長石を主体とした分別結晶作用

田人岩体の岩石はSiO<sub>2</sub>を横軸にとった変化図で、主成分ならびに微量元素の多くはスムーズな直線的変化傾向を示す(第2・3図)。また、Rb-(Y+Nb)(第5図)、Rb-Sr、Rb-Ba(第6図)図において、岩石のSiO<sub>2</sub>が増加すると全体としてRbとBaが増加し、SrとY+Nbがやや減少する直線的変化傾向が認められる。これらの変化傾向は、ホルンブレンドと斜長石を主体とした分別結晶作用で説明できる。Cox *et al.*<sup>34)</sup>とGill<sup>35)</sup>の鉱物-溶液間の微量元素の分配係数を使うと、等量のホルンブレンドと斜長石よりなると仮定した結晶集合体のRb、Zr、Ba、Ceに対する分配係数は1以下、Sc、Co、Niに対する分配係数は1以上となる(第3表)。従って、その結晶集合体が分別除去されると、溶液は前者に富み、後者に乏し



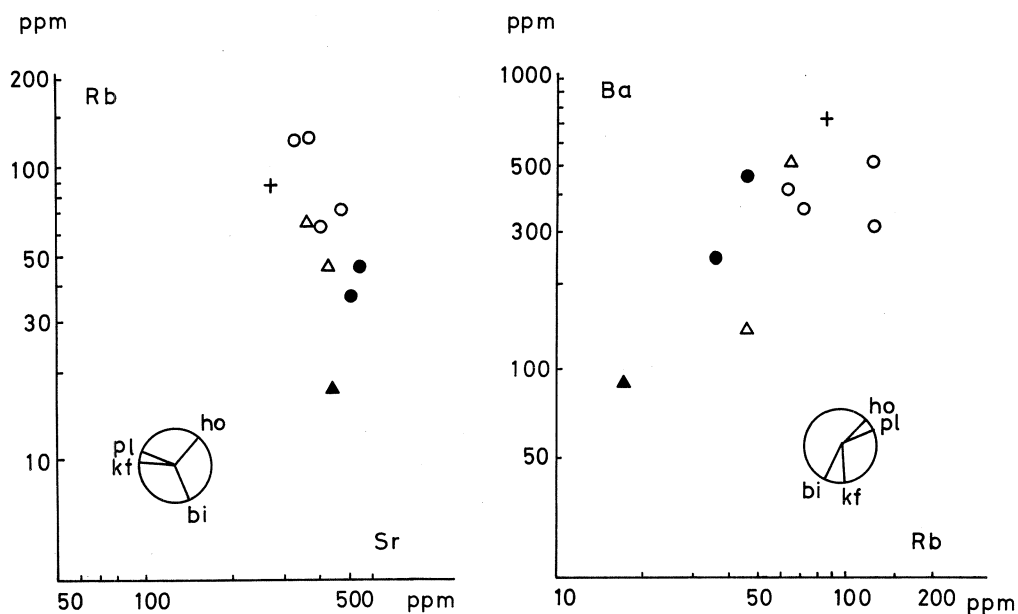
第5図 Nb-Y and Rb-(Y+Nb) variation diagrams.

pl: plagioclase, kf: potash feldspar, bi: biotite, ho: hornblende.

Fields of the VAG (volcanic arc granites) and fractionation trends of minerals are taken from Pearce *et al.* (1984). Other symbols are the same as in Fig. 2.

くなる。はっきりした値は不明であるが、CsはRb等と、ZnはSc等と似た分配係数を有すると推定される。また、ホルンブレンドと斜長石の分別結晶作用により溶液のK/Rb比は減少する<sup>36)</sup>。田人岩体では岩石のSiO<sub>2</sub>が増加すると全体として、Rb, Zr, Cs, Ba, Ceが増加し、Sc, Co, Ni, Zn, K/Rbが減少し(第3図)、ホルンブレンドと斜長石の分別結晶作用が有効に働いたことを示している。また、第5・6図における変化傾向もそれぞれPearce *et al.*<sup>25)</sup>と村田・吉田<sup>37)</sup>が指摘したホルンブレンドと斜長石を主体とした分別結晶作用の変化傾向と一致する。

田人岩体で明らかにされたホルンブレンドの化学組成<sup>14)</sup>とアノーサイト50の斜長石の化学組成を基に、等量のホルンブレンドと斜長石よりなる結晶集合体の化学組成を計算した(第4表)。結晶集合体のSiO<sub>2</sub>は50%となり、その化学組成を第2図に点示すると、全て田人岩体の変化曲線の近くに位置する。この様に、主成分元素の変化もホルンブレンドと斜長石を主体とした



第6図 Rb-Sr and Ba-Rb variation diagrams.

The same symbols and abbreviations as in Figs.2 and 4. Fractionation trends of minerals are taken from Murata and Yoshida(1985).

第3表 Mineral-liquid distribution coefficients of trace elements.

	Ho	Pl	Ho <sub>0.5</sub> Pl <sub>0.5</sub>
Rb	0.01	0.04	0.025
Zr	0.4	0.01	0.205
Ba	0.04	0.3	0.152
Ce	0.25	0.2	0.225
Sc	10	0.01	5
Co	13	0.01	6.5
Ni	10	0.01	5

Ho:hornblende, Pl:plagioclase.  
The distribution coefficients are taken from Cox *et al.* (1979) and Gill(1981).

第4表 Chemical compositions of presumed fractionated minerals and mineral assemblage.

	Ho	Pl(An <sub>50</sub> )	Ho <sub>0.5</sub> Pl <sub>0.5</sub>
SiO <sub>2</sub>	45.0	55.0	50.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	28.0	18.0
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	0.6	9.05
MgO	12.0		6.0
CaO	11.0	11.0	11.0
Na <sub>2</sub> O	1.0	5.0	3.0
K <sub>2</sub> O	0.6	0.4	0.5
Total	95.1	100.0	97.55

The same abbreviations as in Table 3.

分別結晶作用によりうまく説明できる。

小室型・入旅人型・アプライトについて、初生のマグマのSiO<sub>2</sub> 58%, Rb 45ppm, Zr 90ppm, Ba 300ppm, Ce 37ppmと仮定し、レイリー分別結晶作用モデルに基づき、溶液の化学組成の変化を計算した。分別相は等量のホルンブレンドと斜長石とし、その結晶-溶液間の微量元素の分配係数は第3表に示した値を用いた。60%の分別結晶作用で溶液のSiO<sub>2</sub>は70%となり、

微量元素量は第3図に破線で示した様に変化する。その変化の様子は小室型・入旅人型・アプライトにおける変化とほぼ一致する。

小室型，入旅人型，アプライトでは $\text{SiO}_2$ が増加すると，モードのホルンブレンドは明らかに減少し，斜長石も $\text{SiO}_2$ が60%以上の岩石では減少している（第1表）。この様に，モード組成変化傾向もホルンブレンドと斜長石を主体とした分別結晶作用モデルと調和的である。

## § 6. ま と め

すでに詳細な地質学的・岩石学的研究の行われてきた田人岩体について，微量元素組成を明らかにし，地球化学的検討を行った。貫入時期，構成鉱物の種類と水素同位体比が異なる2つのトータル岩（明神石型と小室型）は微量元素組成も多少異なる。種々のデータに基づき，田人岩体は初生マグマを異にする斑れい岩類・明神石型と小室型・入旅人型・アプライトの2つのグループに大別できる。化学組成とモード組成の変化傾向は，少なくとも小室型・入旅人型・アプライトの多様性はホルンブレンドと斜長石を主体とした分別結晶作用によりもたらされたことを示している。2つのマグマの起源物質として，沈み込む海洋地殻に由来した流体相に汚染されたマントルか，あるいはかつて汚染されたマントルの部分熔融により生成し，現在下部地殻を構成している塩基性岩ないし中性岩が推定される。

本研究にあたり，御協力いただいた東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男先生，榊本和義先生並びにライナックマシングループの皆様，東北大学サイクロトロンRIセンターの中村尚司先生，山寺亮先生並びに職員の皆様に深謝いたします。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, 61113003, 61540582）を使用した。

## 参 考 文 献

- 1) 丸山孝彦：日本列島の基盤，加納 博教授記念論文集（1979）523.
- 2) 小笠原正継，鈴木正芳，丸山孝彦，加納 博：地質学会83年講演要旨集（1976）264.
- 3) F. Shido: J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. Sec. II, **11** (1958) 131.
- 4) 田中久雄：岩鉱 **69** (1974) 18.
- 5) N. Ueno：地球科学 **31** (1977) 49.
- 6) 柴田 賢，内海 茂：岩鉱 **78** (1983) 405.

- 7) 深沢丈夫, 大貫 仁: 岩鉱 **67** (1972) 1.
- 8) T. Maruyama: Jour. Min. Coll. Akita Univ. Ser. **A 5** (1978) 53.
- 9) Y. Kuroda, T. Suzuoki, S. Matuo and H. Tanaka: 岩鉱 **71** (1976) 1.
- 10) A. Streckeisen: Earth-Sci. Rev. **12** (1976) 1.
- 11) S. Kanisawa, H. Tanaka and Y. Nakai: 地質雑 **85** (1979) 123.
- 12) T. Yoshida, K. Matumoto and K. Aoki: 岩鉱 **81** (1986) 406.
- 13) S. Aramaki, K. Hirayama and T. Nozawa: 地質雑 **78** (1972) 39.
- 14) H. Tanaka: 岩鉱 **70** (1975) 118.
- 15) J. Tarney and A. D. Saunders: *Origin of Granite Batholiths: Geochemical Evidence*, eds. M. A. Atherton and J. Tarney (Shiva, 1979) p.90.
- 16) T. H. Green: Tectonophys. **63** (1980) 367.
- 17) H. Tanaka, S. Kanisawa and H. Onuki: 岩鉱 **77** (1982) 438.
- 18) 田中久雄, C. H. Huang: 総研(A)『東北地方の深成岩類に関する地質学的・岩石学的研究』報告書No.2 (1986) p.21.
- 19) 片田正人, 金谷 弘: 岩鉱 **75** (1980) 173.
- 20) 蟹沢聰史, 吉田武義, 石川賢一, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 197.
- 21) 蟹沢聰史, 吉田武義, 石川賢一, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **19** (1986) 251.
- 22) W. J. Collins, S. D. Beams, A. J. R. White and B. W. Chappell: Contrib. Mineral. Petrol. **80** (1982) 189.
- 23) J. A. Pearce: *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, eds. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry (Shiva, 1983) p.230.
- 24) 井須紀文, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **19** (1986) 321.
- 25) J. A. Pearce, N. B. W. Harris and A. G. Tindle: J. Petrol. **25** (1984) 956.
- 26) K. Shibata and S. Ishihara: Contrib. Mineral. Petrol. **70** (1979) 381.
- 27) H. Kagami and K. Shuto: *Circum-Pacific Plutonic Terranes*, ed. J. A. Roddick, Geol. Soc. Am. Mem. **159** (1983) 135.
- 28) 巽 好幸: 火山 **30** (1986) 153.
- 29) 兼岡一郎: 火山 **30** (1986) 189.
- 30) S. Zashu, I. Kaneoka and K. Aoki: Geochem. J. **14** (1980) 123.
- 31) 青木謙一郎, 吉田武義: 核理研研究報告 **19** (1986) 279.



- 32) E. J. Cobbing and W. S. Pitcher : J. Geol. Soc, Lond. **128** (1972) 421.
- 33) R. G. Gastil : Geol. **3** (1975) 361.
- 34) K. G. Cox, J. D. Bell and R. J. Pankhurst : *The Interpretation of Igneous Rocks* (George Allen & Unwin, 1979) p.450.
- 35) J. Gill : *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* (Springer-Verlag, 1981) p.390.
- 36) T. E. Smith, C. Riddle and T. A. Jackson : Geol. Soc. Am. Bull. **90** (1979) 346.
- 37) 村田 守, 吉田武義 : 岩鉱 **80** (1985) 227.

# 東北日本弧，鳴子火山および 鬼首火山の地球化学的研究

教養部，理学部地学\*

石川賢一・吉田武義\*・生出慶司・青木謙一郎\*

## § 1. はじめに

鳴子・鬼首両火山は宮城県北西部，秋田，山形との県境付近の脊梁地域に位置する第四紀の火山である。

鳴子・鬼首地域にはその地質構造的又は地形的研究から構造性盆地として位置づけられる鳴子盆地や鬼首盆地が存在する。つまり，鳴子・鬼首地域は脊梁地域の他の部分とはっきり違う特異な地質的条件を有している。このような構造性盆地内における活動で形成された特異な火山である鳴子・鬼首火山を構成する火山岩類が他の脊梁地域に分布する火山の噴出物と比べてどのような性格を有するかは，構造運動とマグマの性格との関連を明らかにする上で重要である。

これまで主に鳴子・鬼首火山については，地質構造的又は地形的な研究が，生出<sup>1)</sup>；小元<sup>2)</sup>および山田<sup>3)</sup>などによってなされている。本論では上述の点に留意しながら，鳴子・鬼首火山の噴出物の主成分ならびに微量成分の分析を行い，その地球化学的性質を検討したのでここに報告する。

## § 2. 地質的背景と鳴子・鬼首両火山のあらまし

よく知られるように東北日本は典型的な島弧であり，分布している火山群は太平洋側から日本海側へ青麻一恐火山列，脊梁火山列，森吉火山列，鳥海火山列の4つに分けられる<sup>4)</sup>。鳴子・鬼首両火山はこのうちの脊梁火山列に属している（第1図）。

他方，生出と大沼<sup>5)</sup>および生出<sup>6)</sup>によれば，鳴子・鬼首地域はちょうど松島一本庄帯と脊梁山脈が交わっているところであり，そのため中・下部中新統と先第三紀花崗岩類から成る地壘型隆起地塊に取り囲まれた箱型の盆地が形成されている。その代表的なものが鳴子・鬼首両盆地である。鳴子・鬼首両火山はそれぞれ，これらの盆地を埋めて堆積する更新統の湖成層を土台としてその上に活動し形成された<sup>2,7)</sup>（第2図）。

鳴子火山は山体の規模が小さく基盤の標高も低い（250 m）ので山頂部の標高は470 mにす

ぎない。火山体も構造的に単純で、山頂部には渦沼カルデラ（直径400m）が存在し、その東側には北北西から南南東へ鳥谷ヶ森、胡桃ヶ岳、松ヶ峰、尾ヶ岳の4つの溶岩円頂丘が並んでいる。又、石田<sup>8)</sup>によれば、柳沢軽石流堆積物が火山体の南東側に分布している。鳴子火山の噴出物は溶岩流、火砕流、降下火山灰などであるが、その岩質はデイサイト質ないし流紋岩質である。

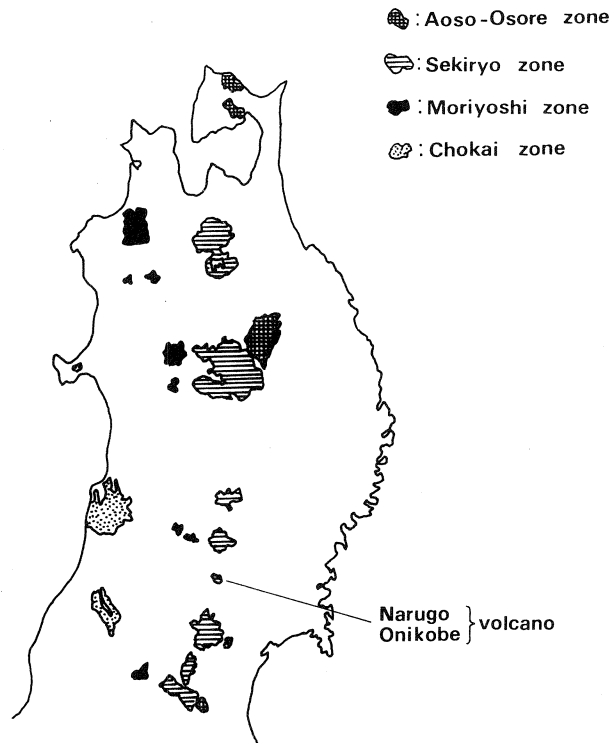
他方、鬼首火山は鬼首盆地の南東部に位置する高日向山（標高769m）を中心として主に溶岩流、火砕流から成っており、その岩質はデイサイト質ないし流紋岩質で

ある。高日向山の北西から北にかけては片山地獄や荒湯地獄が分布しており、まだ活動的である。

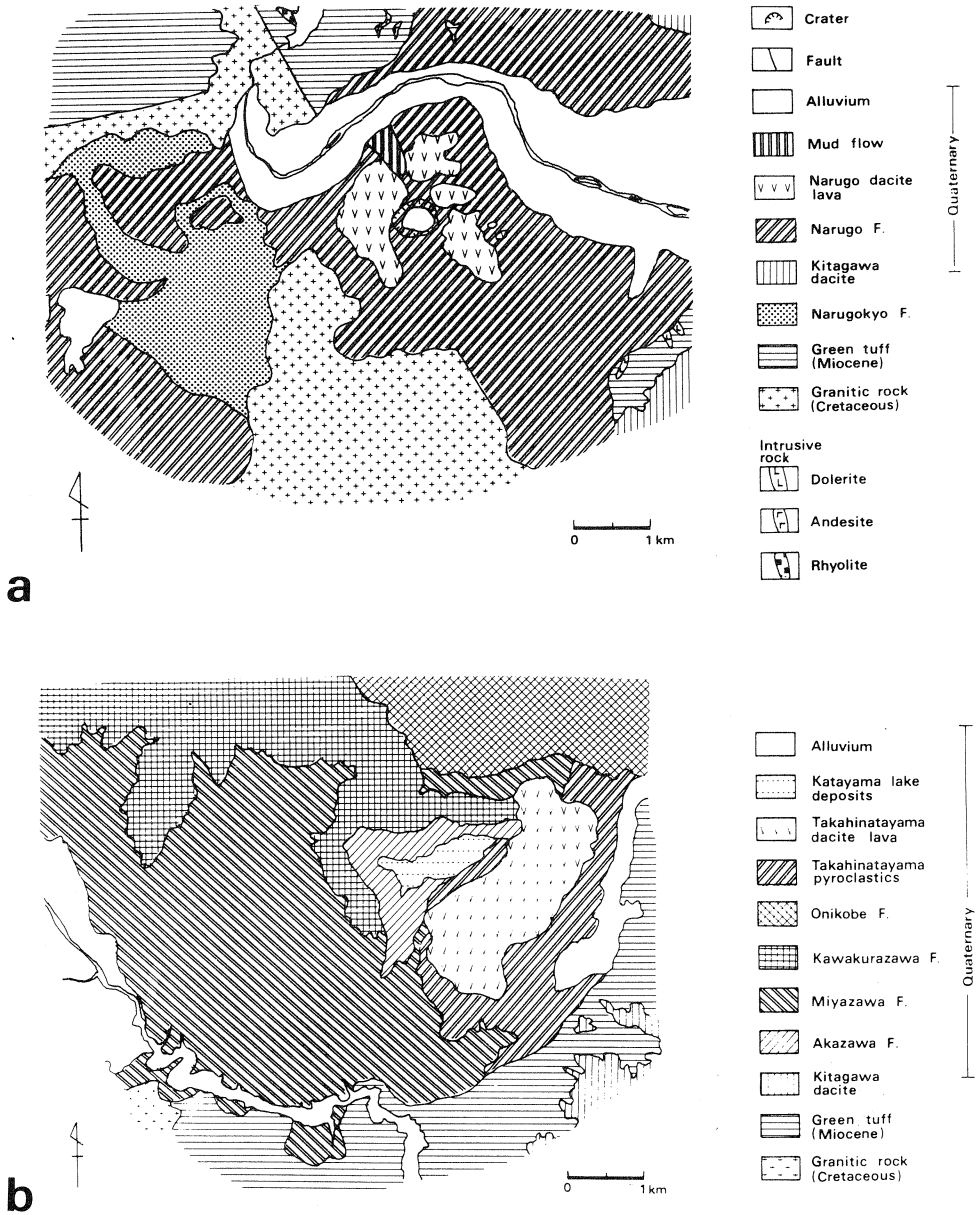
### § 3. 岩石記載

主成分元素および微量成分元素が分析された鳴子および鬼首火山の代表的岩石試料について、その岩石学的特徴を以下に記述する。

鳴子火山の岩石は鳥谷ヶ森の岩石のあるものを除くと斑晶量は22-34%位（モード組成、体積%，以下同じ）でそのうちの8-9割は斜長石、石英で占められる。斜長石は21-23%位含まれるが、鳥谷ヶ森の岩石のあるものでは極端に少ないのがみられる。この岩石では苦鉄質斑晶として普通角閃石が少量含まれるが、鳴子火山の他のものでは苦鉄質斑晶はすべて紫蘇輝石と普通輝石であり、量的にはおおむね前者のほうが多い。石基は一部の岩石を除いて全体的にガラス質であり、結晶度は悪い。したがって石基の輝石組合せから岩石系列を決めることはできない。鳥谷ヶ森の溶岩中には安山岩質および花崗岩質な捕獲岩が含まれるが、このうち安山岩質のものは斜長石のほかに少量の紫蘇輝石と微量のかんらん石を含み、結晶度の高



第1図 東北本州弧第四紀火山分布図<sup>4)</sup>



第2図 鳴子地域(a)および鬼首地域(b)の地質概略図

い石基をもつ。不透明鉱物斑晶はこの安山岩質岩石には含まれないが、その他のすべての岩石には含まれている。

他方、鬼首火山の岩石は、斑晶量は23-35%位でそのうち7-8割は斜長石と石英で占め

第1表 鳴子火山および鬼首火山噴出物の主成分元素分析値(%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	56.09	69.20	69.43	69.92	70.08	70.56	70.67	70.86	71.11	72.14	72.43	72.87
TiO <sub>2</sub>	0.88	0.45	0.47	0.45	0.48	0.41	0.41	0.42	0.37	0.37	0.11	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.22	15.03	15.00	15.22	15.24	14.50	14.84	14.91	14.72	14.81	13.61	13.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.40	1.88	1.49	1.84	2.05	1.48	1.43	1.47	1.15	0.99	0.46	0.75
FeO	5.70	1.98	2.23	1.81	1.63	1.73	1.80	1.90	1.71	1.54	0.63	1.36
MnO	0.19	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.05	0.08
MgO	4.05	1.08	1.14	1.08	1.06	0.81	0.86	0.89	0.69	0.67	0.13	0.42
CaO	7.58	3.89	4.01	3.86	3.80	3.27	3.55	3.50	3.21	3.18	1.12	2.26
Na <sub>2</sub> O	3.07	4.18	4.11	4.20	4.14	4.16	4.32	4.35	4.28	4.41	3.04	4.11
K <sub>2</sub> O	0.49	1.11	1.10	1.12	1.11	1.20	1.15	1.19	1.22	1.23	3.54	1.55
H <sub>2</sub> O+	0.96	0.94	0.66	0.26	0.20	1.65	0.55	0.29	1.24	0.44	4.22	2.96
H <sub>2</sub> O-	0.27	0.07	0.18	0.06	0.06	0.08	0.26	0.07	0.16	0.09	0.66	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.00	0.02
Total	100.00	99.99	100.00	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00
FeO*/MgO	2.16	3.40	3.13	3.21	3.28	3.78	3.59	3.62	3.99	3.63	8.00	4.86
M	24.74	10.76	11.49	10.94	10.83	8.78	9.13	9.22	7.72	7.67	1.68	5.17
F	53.51	36.55	35.99	35.16	35.55	33.15	32.80	33.37	30.76	27.80	13.42	25.12
A	21.75	52.69	52.52	53.90	53.63	58.07	58.07	57.41	61.52	64.53	84.90	69.70

1. Olivine-bearing hypersthene andesite, cognate inclusion from Toyagamori lava dome.
  2. Hypersthene-bearing augite dacite, Kitaogadake lava dome.
  3. Augite-bearing hypersthene dacite, lake deposit pebble.
  4. Augite-bearing hypersthene dacite,
  5. Augite-hypersthene dacite, Kurumigadake lava dome.
  6. Augite-bearing hypersthene dacite, Toyagamori lava dome.
  7. Augite-bearing hypersthene dacite, host rock B from Toyagamori lava dome.
  8. Augite-hypersthene dacite, host rock A from Toyagamori lava dome.
  9. Augite-bearing hypersthene dacite, Matsugamine lava dome.
  10. Augite-bearing hypersthene dacite, Matsugamine lava dome.
  11. Hornblende-bearing dacite, Toyagamori lava dome.
  12. Hornblende-hypersthene dacite, pumice from Yanagisawa pyroclastic flow.
- } Narugo volcano

られる。斜長石は13-24%程度含まれる。鬼首火山では縞状軽石がみられるが、この軽石の灰色部では石英斑晶はみられない。苦鉄質斑晶としてはほとんど普通輝石を含まず数%の普通角閃石と1%位の紫蘇輝石を含む。このように斑晶として普通角閃石を含むことは鬼首火山噴出物に特徴的で、鳴子火山の場合とは好対照をなしている。石基は全体的にガラス質であり、球果状組織をもつものがみられる。鳴子火山の岩石と同様に石基輝石組合せによる岩石系列の決定は不可能である。

なお、不透明鉱物斑晶はすべての岩石に含まれる。

#### 4. 分析方法と分析結果

鳴子・鬼首両火山を構成する岩石のうち、代表的試料17個について蛍光X線分析法により主成分元素を定量した。主成分元素のうち、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oについては炎光光度法、FeOは過マンガン酸カリウム滴定法、H<sub>2</sub>O±については灼熱減量法を用いた。又、それらの岩石のうち9

## 第1表続き

	13	14	15	16	17
SiO <sub>2</sub>	60.46	65.83	70.62	70.75	70.84
TiO <sub>2</sub>	0.68	0.50	0.32	0.32	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.35	15.75	15.68	15.73	15.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.55	1.73	0.95	1.04	0.95
FeO	2.89	2.46	1.24	1.42	1.52
MnO	0.15	0.12	0.07	0.08	0.08
MgO	1.89	1.33	0.62	0.63	0.60
CaO	5.03	4.12	3.68	3.62	3.66
Na <sub>2</sub> O	3.00	3.44	4.15	3.98	4.10
K <sub>2</sub> O	0.97	1.42	1.55	1.51	1.51
H <sub>2</sub> O+	3.45	3.02	0.93	0.76	0.56
H <sub>2</sub> O-	0.51	0.21	0.15	0.12	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.07	0.03	0.04	0.04
Total	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99
FeO*/MgO	3.22	3.02	3.39	3.75	3.97
M	15.82	13.03	7.36	7.43	6.98
F	50.96	39.37	24.94	27.83	27.71
A	33.22	47.60	67.70	64.74	65.31

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 13. Hypersthene-bearing hornblende andesite, pumice (grey part of banded pumice) from Takahinatayama pyroclastic flow. | } Onikobe volcano |
| 14. Hypersthene-hornblende dacite, pumice (White part of banded pumice) from Takahinatayama pyroclastic flow.          |                   |
| 15. Augite-hypersthene-bearing hornblende dacite, lake deposit pebble.   |                   |
| 16. Augite-hypersthene-bearing hornblende dacite, Takahinatayama lava dome.  |                   |
| 17. Augite-hypersthene-bearing hornblende dacite, Takahinatayama lava dome.  |                   |

第2表 鳴子火山および鬼首火山噴出物の微量元素分析値 (ppm).

	1	6	7	11	12	13	14	16	17
SiO <sub>2</sub> (%)	56.09	70.56	70.67	72.43	72.87	60.46	65.83	70.75	70.84
K <sub>2</sub> O (%)	0.49	1.20	1.15	3.54	1.55	0.97	1.42	1.51	1.51
Ba	170	330	360	815	332	337	383	388	381
Ce	9.3	20.0	20.3	41.4	21.7	21.8	22.1	22.5	22.6
Co	23.5	3.8	4.1	1.1	1.8	12.5	6.4	3.0	2.5
Cr	15.3	-	1.6	3.2	1.6	10.8	4.7	1.5	2.8
Cs	0.12	0.92	0.90	3.15	1.50	1.04	1.12	1.18	1.25
Nb	1.4	4.3	4.6	7.1	4.4	4.5	4.4	4.0	4.6
Ni	7.6	4.2	2.2	0.5	2.7	2.4	2.3	3.2	4.3
Rb	10.3	26.1	27.0	68.6	34.1	23.9	32.2	35.8	36.9
Sc	22.0	11.5	8.1	3.6	7.2	17.2	13.4	9.9	8.5
Sr	251	188	191	56.9	135	186	179	188	187
Y	21.7	29.6	31.6	43.8	30.1	31.8	30.8	32.8	33.6
Zn	73	48	41	31	39	75	55	43	36
Zr	54.0	124	119	85.9	128	118	121	134	135
F	284	203	235	295	121	178	199	258	233

1, 6, 7, 11, 12: Narugo volcano.

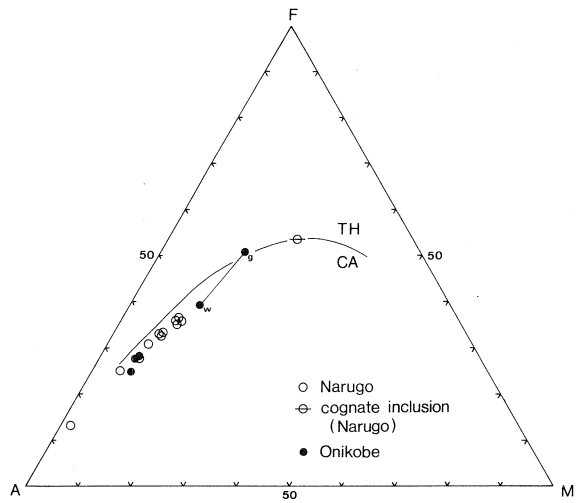
13, 14, 16, 17: Onikobe volcano.

個については光量子放射化分析法によって、Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Zn, Zr および Y の 12 微量元素を定量した。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、30MeV の加速電子を用いた。さらに微量元素の Ba はフレームレス原子吸光法で、F はイオン電極法によって定量した。分析結果を第 1 表（重量％，含  $H_2O$  で合計 100％に再計算）と第 2 表に示す。

## 5. 鳴子・鬼首両火山噴出物の全岩化学組成

### 5.1. 主成分元素

まず特徴的にいえることは、表から明かなように双方の火山の岩石とも  $SiO_2$  量の高い酸性岩のみであるということである（ただし、鳴子火山，鳥谷ヶ森の溶岩中の安山岩質捕獲岩は除く）。鳴子火山の岩石の  $SiO_2$  量は 69－73％（重量％，以下同じ）であるのに対して，鬼首火山のそれは 60－71％と広い範囲を占め，かつ鳴子火山のものより塩基性である（ただし，縞状軽石：第 1 表，13 および 14 の分析値はそれぞれ軽石の灰色部および白



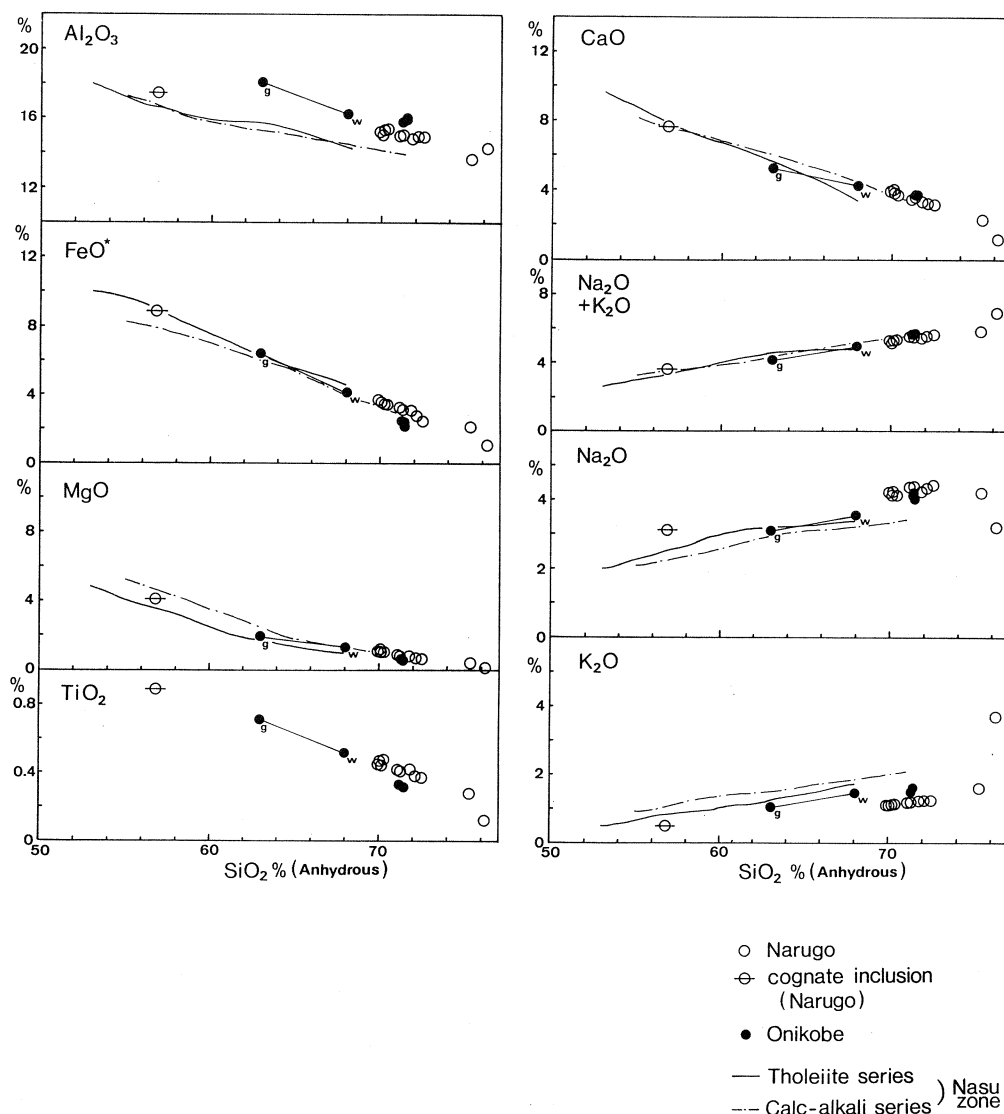
第 3 図 MFA 図

色部を分離して分析して得られた）。このように，酸性岩のみの活動に終始した火山は東北日本において数少ない。鳥谷ヶ森の溶岩中の安山岩質捕獲岩の  $SiO_2$  量は 56％である。このような塩基性組成のものは，これまで鳴子火山では報告されていない。

東北日本の火山（脊梁地域のもの）では一般に  $SiO_2$  量 55％以上の岩石は化学組成上 2 つのグループ，すなわちソレイト系列岩とカルク・アルカリ系列岩に分かれる。そこで鳴子・鬼首両火山の岩石について MFA 図（第 3 図）を作成した。図から明らかなように，安山岩質捕獲岩と縞状軽石灰色部を除くと，すべて那須火山帯北帯のカルク・アルカリ系列岩の領域にプロットされる。

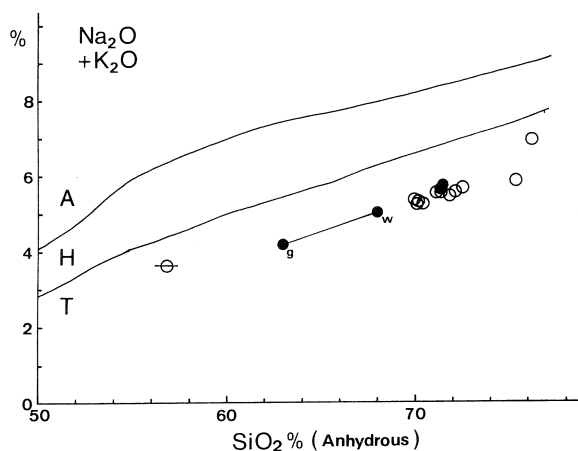
第 4 図はすべての岩石についての  $SiO_2$  - 各酸化物図である。 $SiO_2$  量の増加とともに  $Al_2O_3$ ,  $FeO^*$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  そして  $CaO$  量は徐々に減少するが， $Na_2O$  と  $K_2O$  量はともに増加する。特に，鳴子火山のものでは  $SiO_2$  量の最も高いところで  $TiO_2$  や  $CaO$  量は急に減少するが， $K_2O$

量は急激に増加する。この場合、 $\text{Na}_2\text{O}$ 量は減少する。同図に示されている平均的那須火山帯北帯のカルク・アルカリ系列岩のトレンドと比較すると、 $\text{FeO}^*$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ およびアルカリ量では類似するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Na}_2\text{O}$ 量は平均的カルク・アルカリ系列岩トレンドより高く、 $\text{K}_2\text{O}$ 量は低い。特に、鬼首火山より鳴子火山のほうが、より低い $\text{K}_2\text{O}$ 量をもつ。しかし全体としては、鳴子・鬼首両火山の岩石は、低アルカリソレライト系列岩と相伴って出現してくるカルク・アルカリ系列岩の特徴を有する(第5図)。



第4図  $\text{SiO}_2$  - 各酸化物図





第5図 SiO<sub>2</sub>-アルカリ図

記号は第3図と同じ。

## 5.2. 微量元素

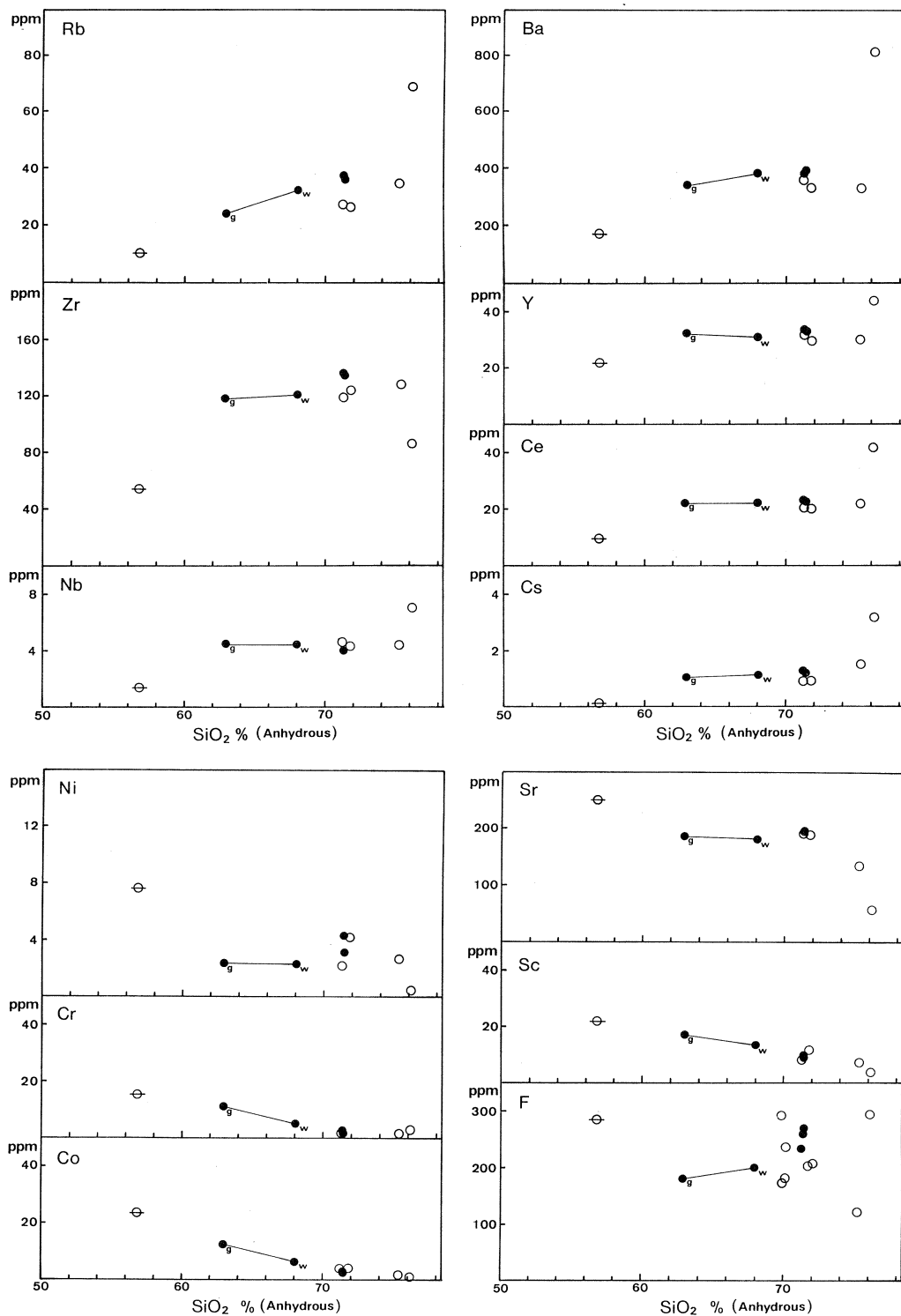
分析して得られたデータをもとにして、SiO<sub>2</sub>-各微量元素図(第6図)が作成された。鳴子火山の岩石ではLIL元素であるRb, Ba, CeそしてCs量はSiO<sub>2</sub>量の増加とともに増加し、最後に急激に濃集するというK<sub>2</sub>Oと互いによく類似したトレンドをとる。鬼首火山の岩石はこれらの元素では同じSiO<sub>2</sub>量の鳴子火山のものより少し高い含有量をもつ。これもK<sub>2</sub>Oの場合とよく似ている。これに対して、HFS元素であるNbやYはLIL元素と類似したトレンドを示すが、Zr量はSiO<sub>2</sub>量の増加とともに増加したのち、最後に減少するトレンドを示す。

他方、インコンパティブル元素であるNi, Cr, CoそしてSc量はSiO<sub>2</sub>量の増加とともに単調に減少する。Sr量はゆるい減少ののち最後に急激に減少する。Fはバラツいて傾向はでてこない。

## § 6. 考 察

全岩化学組成のところでも述べたように、鳴子・鬼首両火山の岩石は東北日本において低アルカリソレライト系列岩と相伴って産するカルク・アルカリ系列岩の特徴をもつが、さらに詳しくみてみよう。

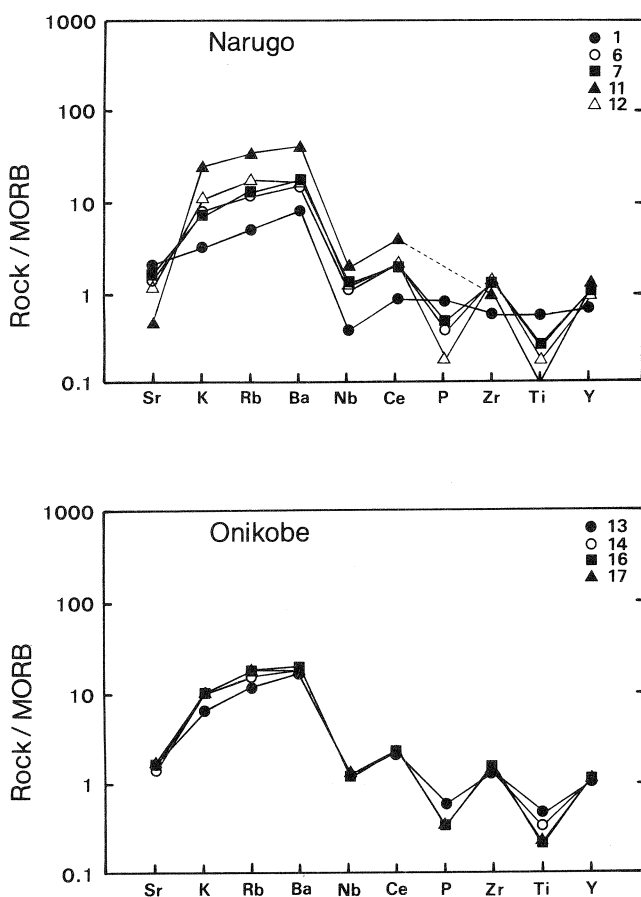
鳴子・鬼首両火山の岩石の主成分元素と微量元素のMORBによる規格化パターンをPearce<sup>9)</sup>にしたがって描いた(第7図)。鳴子火山のものでは、安山岩質捕獲岩を除いて基本的にはZr, Yに対してK, Rb, Baが高く、Nbがその両側の元素に比較して低いという典型的な島弧型の、しかもPとTiがその両側の元素に比較して低くなっているという明らかに分化の進んだ酸

第6図 SiO<sub>2</sub>-各微量元素図

記号は第3図と同じ。

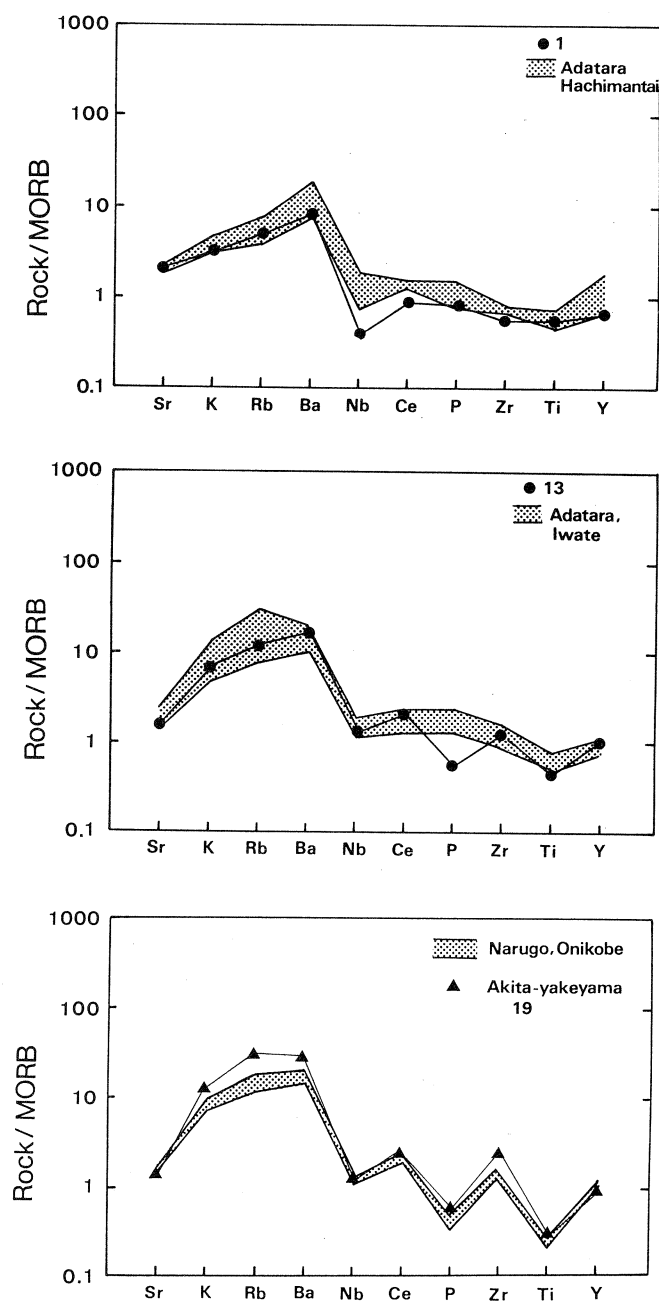
性岩のパターンを示している。これに対して安山岩質捕獲岩は Nb で下に凸の島弧型 ( Sr から Ba までの元素が Nb から Y までの元素より高い) ソレライト岩のパターンであり, これは第 3 図において TH と CA の境界付近にプロットされていることと調和的である。鬼首火山のものも鳴子火山の噴出物とほぼ同じ分化の進んだ酸性岩に特徴的なパターンを示す。

と比較した ( 比較は鳴子火山の安山岩質捕獲岩(1), 鬼首火山の縞状軽石の灰色部(3) ( ソレライト質) および鳴子・鬼首両火山の本体の噴出物 ( カルク・アルカリ質) に分けて行った) ( 第 8 図, 第 9 図, 第 10 図)。第 8 図より鬼首火山の縞状軽石の灰色部 ( 第 3 図で TH の領域にプロットされる) が P を除けばよく似たパターンを示すが, それを除けば鳴子・鬼首両火山のも



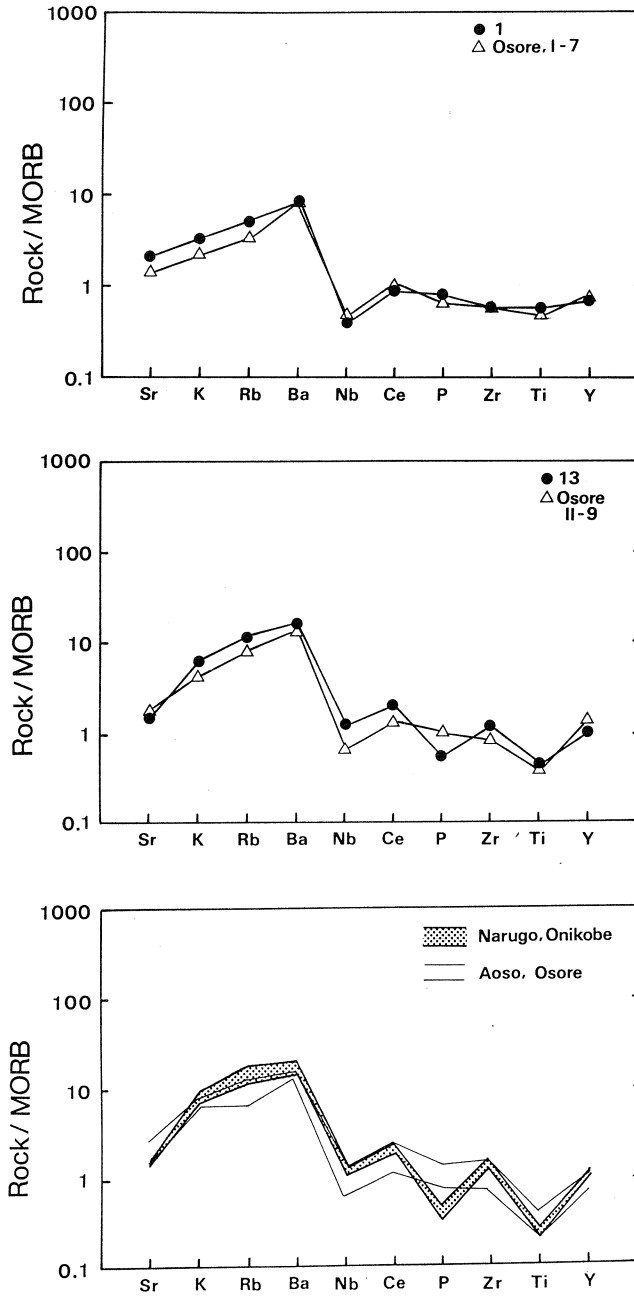
第 7 図 鳴子火山および鬼首火山噴出物の MORB による規格化パターン

のは東北日本の他の脊梁火山列のものより全体として低い傾向にあり、それは特にLIL元素において顕著である。他方、青麻-恐火山列のものよりはLIL元素において明らかに高いパタ



第8図 鳴子火山および鬼首火山噴出物と東北日本脊梁火山列噴出物のMORBによる規格化パターンの比較

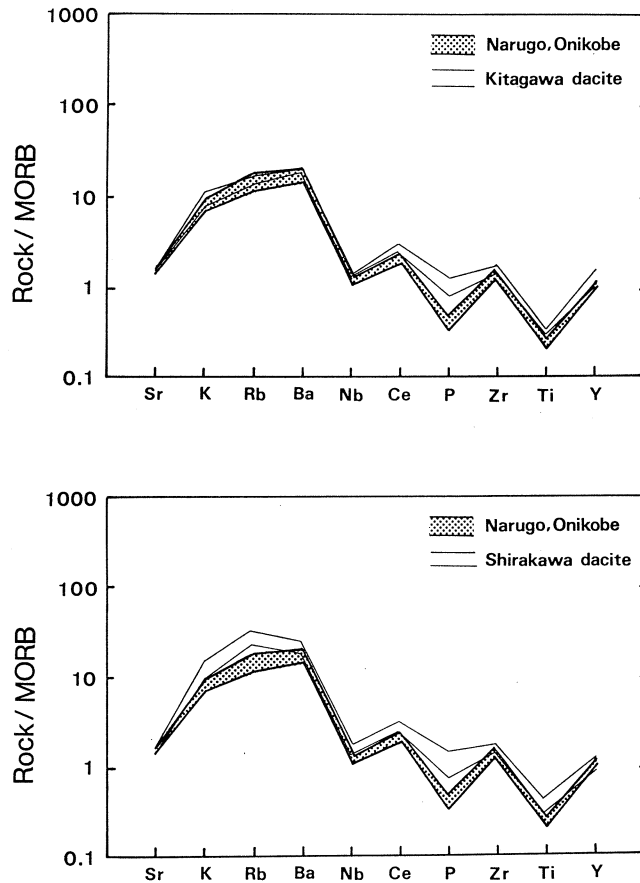
ーンを示す(第9図)。このことより鳴子・鬼首両火山は脊梁地域にありながらその噴出物は脊梁火山列と青麻-恐火山列の中間的な化学組成をもつことが明かである。他方, 200-100



第9図 鳴子火山および鬼首火山噴出物と青麻-恐火山列噴出物のMORBによる規格化パターンの比較

万年前の鮮新-更新世に大規模に活動した北川デイサイトおよび白河デイサイトと比較すると第10図から明かなように、鳴子・鬼首両火山のほうが全体的に低いパターンを示す。これは青木と吉田<sup>13)</sup>によってこれら北川・白河両デイサイトと第四紀脊梁火山列のカルク・アルカリ系列デイサイトとが岩石学のおよび地球化学的に類似しているという指摘とあいまって、鳴子・鬼首両火山が東北日本弧に活動した火山の中では特異な性格をもっていることは明瞭である。

脊梁山脈にありながら、他の脊梁地域とは異なり、構造性盆地内に活動した火山であることを反映しているとみられるこのような鳴子・鬼首両火山の地球化学的特徴の解釈については現在いろいろ試みられつつある。たとえば、生出は一般的に島弧において構造的に基盤が沈降しているとみられる地域に活動している火山岩の $K_2O$ 量の異常に注目して、火山岩の $K_2O$ 量は火山体基盤の上下運動に相関していることを指摘している<sup>16)</sup>。



第10図 鳴子火山および鬼首火山噴出物と鮮新-更新世デイサイト質噴出物のMORBによる規格化パターンの比較

実際に、岩石学のおよび地球化学的なデータを地質構造学的、地球物理学的データと結びつけて、そのような地質構造的環境下でのマグマの発生において具体的にどのような形成機構が考えられるのかについては今後の詳細な研究が必要である。

本研究にあたり、御助力を賜った東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊本和義博士ならびにライナックマシングループの皆様、東北大学サイクロトロンRIセンターの中村尚司教授、山寺亮博士、ならびに宮田孝元氏をはじめとする職員の方々には試料の放射化ならびに測定にあたって御世話になった。同理学部岩石鉱物鉱床学教室の大沼晃助教授、藤巻宏和博士、そして同教養部地学科の蟹沢聰史教授には諸般にわたって御助力頂いた。以上の方々に深謝致します。なお、本研究の費用の一部に文部省科学研究費補助金（Nos. 61113003, 62740474）を使用した。

#### 参 考 文 献

- 1) 生出慶司：東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室卒業論文（手記）（1950）。
- 2) 小元久仁夫：地理学論評 **39**（1966）521.
- 3) 山田栄三：鬼首地質図2万5千分の1（1972）。
- 4) 中川光弘，霜鳥 洋，吉田武義：岩鉱 **81**（1986）146.
- 5) 生出慶司，大沼晃助：地球科学 **50-51**（1960）36.
- 6) K. Oide：Pac. Geol. **1**（1968）119.
- 7) K. Omoto：Sci. Rep. Tohoku Univ. 7th Ser.（Geogr.）**16**（1967）19.
- 8) 石田琢二：岩井淳一教授記念論文集（1972）p. 353.
- 9) J. A. Pearce： *Continental basalts and mantle xenoliths*, eds. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry（Shiva Publ., 1983）p. 230.
- 10) 吉田武義，渡辺 均，青木謙一郎：核理研研究報告 **16**（1983）309.
- 11) 石川賢一，吉田武義，青木謙一郎：核理研研究報告 **17**（1984）330.
- 12) 藤縄明彦，吉田武義，青木謙一郎：核理研研究報告 **17**（1984）356.
- 13) 青木謙一郎，吉田武義：核理研研究報告 **19**（1986）300.
- 14) 霜鳥 洋，吉田武義，青木謙一郎：核理研研究報告 **16**（1983）301.
- 15) 富樫茂子，吉田武義，青木謙一郎：核理研研究報告 **19**（1986）139.

- 16) 生出慶司：文部省科学研究費総合研究(A)(陥没総研) (研究代表者：藤田至則) 研究報告 No.1 (1986) 88.



## 釜石鉱山日峰・新山鉱床のスカルンにおける微量成分の移動

大阪府科学教育センター，理学部地学\*

落合清茂・吉田武義\*・青木謙一郎\*

### § 1. はじめに

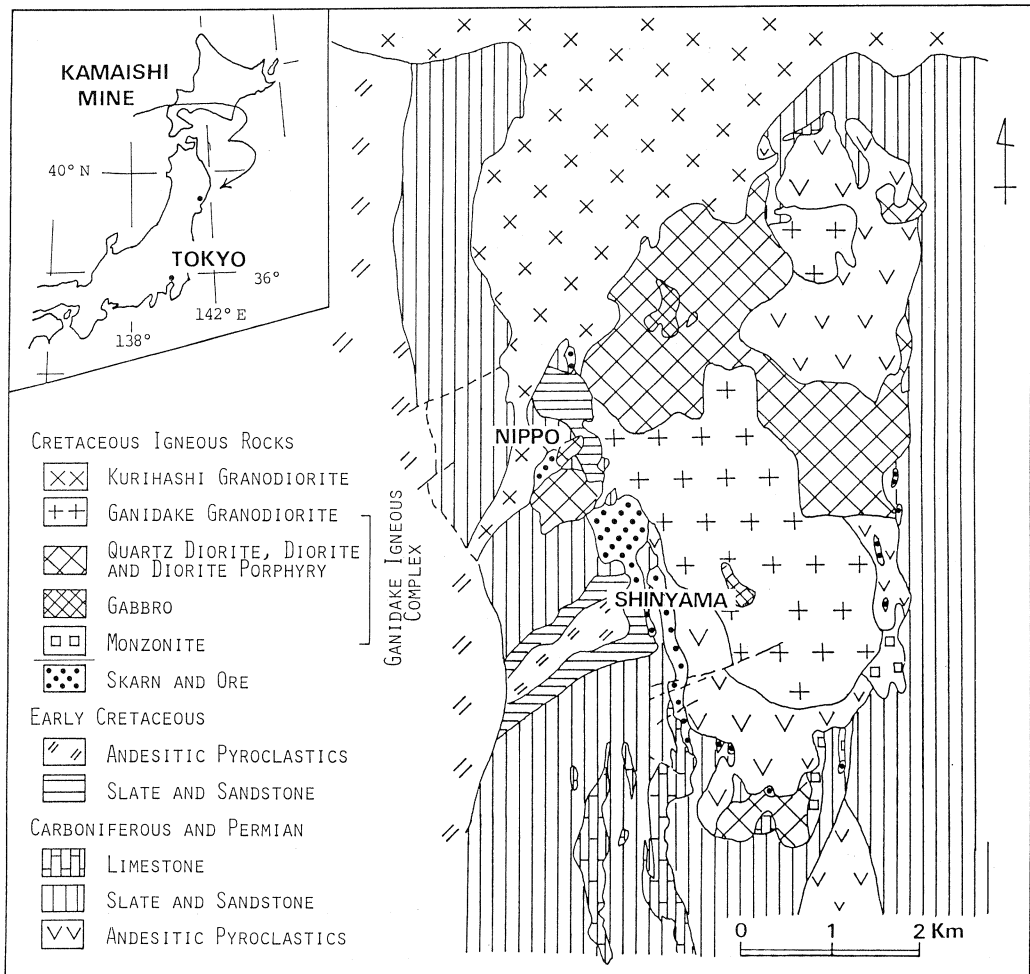
釜石鉱山は日本の代表的なスカルン鉱床の一つであり，大規模なスカルンの発達と共にいくつかの主要な鉄・銅鉱床を生成している。一般に，スカルン鉱床の基本的な問題として次の3点が考えられる。一つは，大規模な物質移動とそのメカニズムであり，次に，時間空間的に密接に伴うスカルンと鉱石がどのようにして生成したのかという問題である。さらに，多量の重金属元素を溶存し流入する流体の性質と起源，とくに火成岩とどのように関係するのかという問題がある。

Ochiai<sup>1)</sup>は，釜石鉱山日峰鉱床のスカルン帯について，鉱物組成や主成分化学組成などのデータを基に，スカルン帯と鉱石を生成する反応モデルをつくり，物質移動のメカニズムと，鉱石が何故特定のゾーンに濃集するのかという問題について明らかにした。本論文では，さらに微量元素の光量子放射化法による分析結果を報告し，それらの物質移動を調べ，さらに介在した流体の量や重金属元素の濃度を推定する。また，新山鉱床の試料を加えて両者の微量元素組成の比較を行い，とくに鉱液の分化と起源を考察する。

### § 2. 地質概要

釜石鉱山地域は，石炭系，二畳系および前期白亜系の堆積岩類とこれを貫く白亜系の火成岩類からなる（第1図）。主な火成岩は，閃緑岩-閃緑玢岩（日峰鉱床では石英閃緑岩），蟹岳花崗閃緑岩，栗橋花崗閃緑岩で，この順序で貫入している。前者の2つの岩体は密接に分布するので蟹岳複合岩体と呼ばれている。K-Ar年代は，蟹岳花崗閃緑岩は119m.y.，栗橋花崗閃緑岩は122m.y.という値が得られている<sup>2)</sup>。

大小10以上の鉱床が蟹岳複合岩体，とくに蟹岳花崗閃緑岩の周囲の西側と東側に分布している。大規模な鉱床は西側に，主に石炭紀の長岩-鬼丸石灰岩を交代して分布し，それらは，北から南へ，大峰，日峰，佐比内，新山鉱床と呼ばれている。これらのうち最も大きいのは新山鉱床で，鉄と銅を産し，鉄の鉱量は1,000万tのオーダーで，品位は33%前後と見積られている<sup>3)</sup>。日峰鉱床は銅のみを産し，銅鉱床としては最大で，鉱量は500万t以上，品位は1～



第1図 釜石鉱山周辺の地質図（釜石鉱山原図）。

1.6%である。

釜石鉱山の鉄・銅鉱床はすべて蟹岳複合岩体と密接に関係して形成されたと考えられている<sup>4)</sup>。しかしその複合岩体のどの分化過程でどのように鉱液が生成したかは十分明らかではない。

### § 3. 分析試料と方法

分析試料は、次のような異なるスカルン帯や火成岩から代表的なもの18個を選んだ。(1) 日峰鉱床 250 m レベル, D<sub>4</sub> 鉱体に伴う大理石と石英閃緑岩との間に形成されたスカルン帯<sup>1)</sup>のも

の、(2) 同じ鉱体の上部にある 480 m レベルの砂・泥質ホルンフェルスと、それを原岩とするスカルン、(3) 新山鉱床 450 と 500 m レベルの 4 D 鉱体に伴う大理石と閃緑玢岩との間のスカルン帯のもの、(4) 蟹岳花崗閃緑岩。

これらの試料について、光量子放射化法により、Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Y, と Zr を定量した。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、30 MeV 加速電子を用いた。主成分組成は試料 17 と 18 は蛍光 X 線法、そのほかは湿式分析法によって定量し、さらに Cu と Zn を原子吸光法によって測定した。放射化分析した 18 試料以外に、同じスカルン帯から採取した 30 個の試料について、主成分組成と、原子吸光法によって Co, Cu, Ni, Zn を測定した。

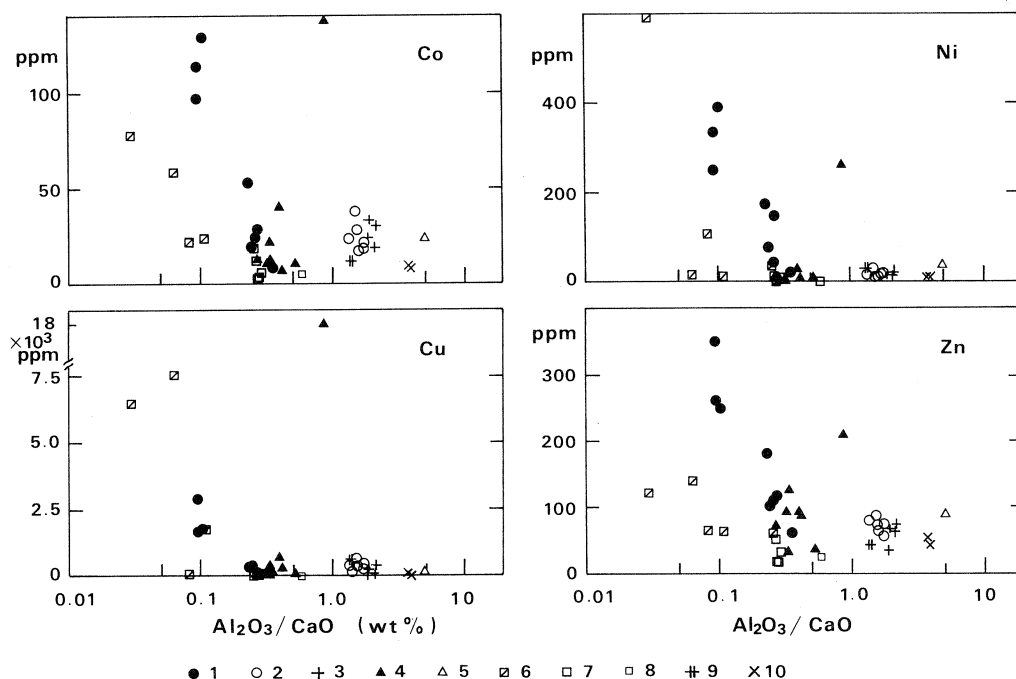
#### § 4. 微量成分組成の特徴

分析結果を第 1 表に示す。第 2, 3 図には、横軸に全岩組成の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  比をとってスカルンの種類を分ける指標とし、縦軸に各々の微量成分の変化を示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  比(以下 AC 比と呼ぶ)の大きい方(～ 1.2)は石英閃緑岩やホルンフェルスなどで、次にそれらを原岩とする内生スカルン(輝石・斜長石スカルン)、そして 1.0 よりも小さいところにはザクロ石と輝石に富むスカルンが分布し、その比が小さいほど(≦ 0.1)大理石側に近く、より輝石に富む。

微量成分の変化のパターンは第 2 図と第 3 図のように大きく 2 つに分けられる。すなわち、親銅あるいは親鉄元素である Co, Cu, Ni と Zn は大理石側に濃集し、逆に AC 比が 0.5 付近のザクロ石スカルンに極小がある。また Cu と Zn は内生スカルンにも小さな濃集がある。一つの例外として AC 比 1.0 付近に極端な値があるが(黒三角印、試料 10)、これは硫化鉱物が他の試料よりも Cu の濃度で 1 桁以上多く含まれているものである。一方親石元素である Ce, Cr, Cs, Nb, Rb, Sc, Sr, Y, と Zr は、基本的に石英閃緑岩、あるいはホルンフェルスから大理石側へ減少する。

日峰と新山鉱床を比較すると、Co, Zn と Ni は、一般に同じ AC 比に対して新山で少ない。とくに AC 比が 0.1 より小さい輝石の多いスカルンで差が大きくなる。親石元素は両者ではっきりした差異は認められない。

蟹岳花崗閃緑岩は石英閃緑岩に比較して、一般に予想されたとおり、Co, Ni, Cr と Sc のコンパティブル元素に乏しく、Ce, Cs, Rb と Sr のインコンパティブル元素に富む。Nb, Y と Zr には乏しい。

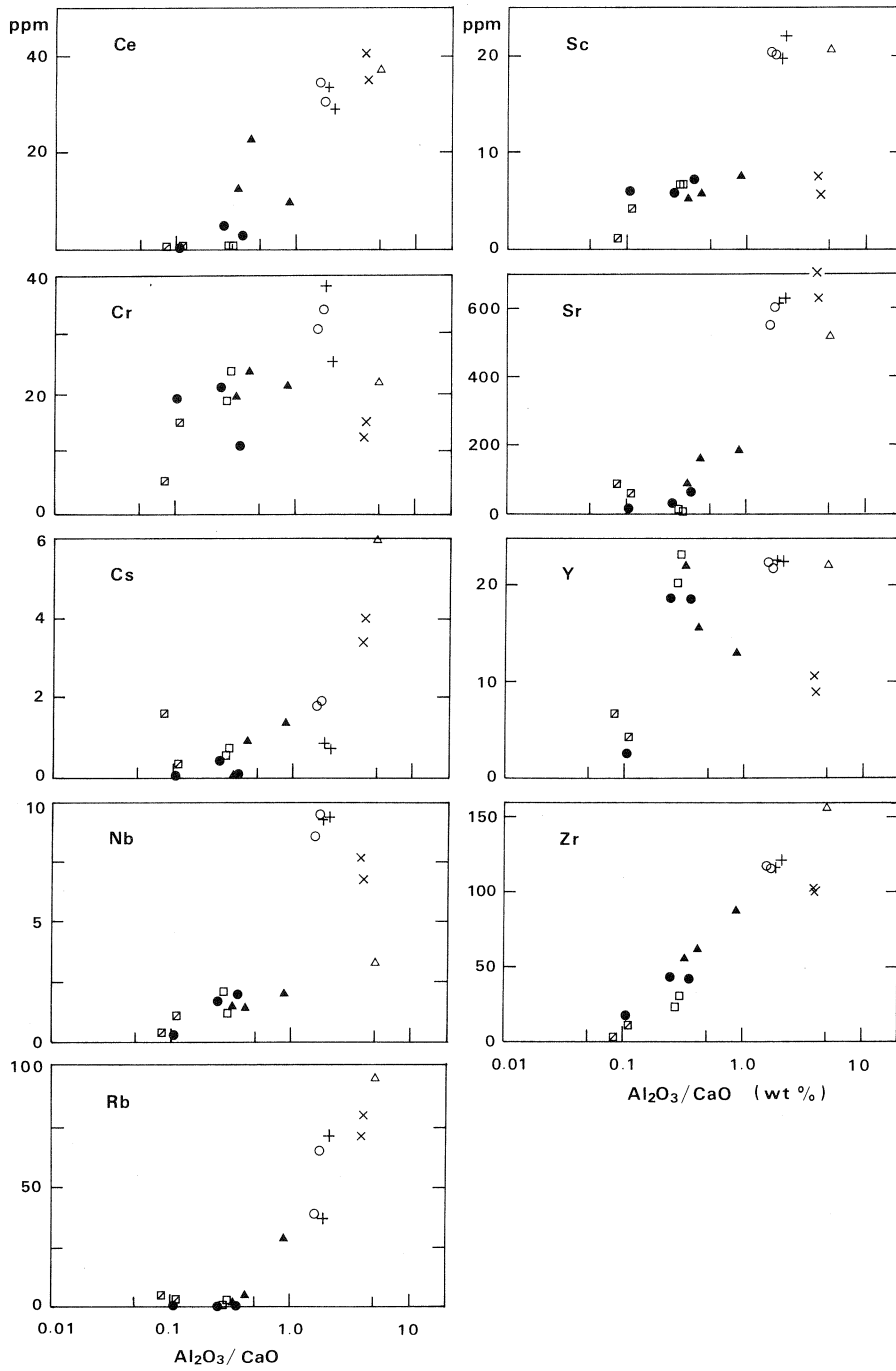


第2図 スカルンの主成分組成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  比に対する微量成分，親銅・親鉄元素の変化図。

記号の説明：1 - 日峰鉱床 250 m レベルのザクロ石輝石スカルン（スカルンⅡとⅢ），2 - 同じく輝石斜長石スカルン（スカルンⅠaとⅠb），3 - 同じく石英閃緑岩，4 - 日峰鉱床 480 m レベルのザクロ石輝石スカルン，5 - 同じく砂・泥質ホルンフェルス，6 - 新山鉱床の緑色スカルン（輝石あるいは角閃石に富むスカルン），7 - 同じくザクロ石スカルン，8 - 同じく緑レン石スカルン，9 - 同じく閃緑玢岩，10 - 蟹岳花崗閃緑岩。

### § 5. 日峰鉱床のスカルン帯での微量成分の移動

スカルン帯での物質の移動の様式を知るために，スカルン帯をつくる反応のモデルを組み立てた<sup>1)</sup>。第4図は日峰鉱床 250 m レベルのスカルン帯の反応の概念図である。石英閃緑岩と大理石の間に幅50mほどにわたって，スカルンⅠ<sub>a</sub>，Ⅰ<sub>b</sub>，Ⅱ，Ⅲと4つのゾーンが形成している。反応はそれぞれ5つのゾーン境界で同時におこり，反応Ⅰでは  $367\text{ cm}^3$  の大理石がスカルンⅢに変わり，そのうち  $267\text{ cm}^3$  がスカルンⅡを生成し，結果として  $100\text{ cm}^3$  のスカルンⅢができる。一方，石英閃緑岩側でも同様にスカルンⅠ<sub>a</sub>，Ⅰ<sub>b</sub>，Ⅱがそれぞれ  $300$ ， $300$ ， $133\text{ cm}^3$  生成されスカルン帯が形成される。ここで反応量はスカルンⅢ =  $100\text{ cm}^3$  と規格化し，反応は体積一定を



第3図 スカンの主成分組成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  比に対する微量成分、親石元素の変化図。  
記号は第2図に同じ。

第1表 釜石鉱山日峰・新山鉱床のスカルン帯の岩石の主成分および微量成分組成。

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	54.87	54.19	53.78	53.49	42.13	43.41	51.42	—	61.25	40.88	41.85	41.13	41.45	37.90	37.88	34.99	66.64	64.74
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.78	0.71	0.69	0.37	0.31	0.39	—	0.25	0.14	0.10	0.13	0.16	0.20	0.34	0.19	0.33	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.36	17.03	17.32	16.47	9.68	6.46	2.27	—	16.87	14.30	9.29	11.77	2.39	8.69	9.14	2.17	16.62	17.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.60	2.92	1.04	1.36	8.66	4.33	6.20	—	0.00	0.00	9.00	9.74	3.19	13.87	13.83	4.32	1.48	2.27
FeO	4.55	4.62	2.38	2.62	5.59	10.39	6.87	—	5.60	13.08	6.02	3.78	10.12	1.74	4.22	14.83	2.21	2.13
MnO	0.10	0.09	0.24	0.25	0.57	0.64	0.75	—	0.04	0.61	0.20	1.20	0.61	0.49	0.85	0.86	0.07	0.07
MgO	3.65	4.02	4.16	3.71	0.94	2.96	5.40	—	2.51	6.21	2.70	1.94	7.24	2.42	1.16	3.31	1.36	1.63
CaO	8.27	9.21	9.95	10.51	27.23	26.61	21.86	—	3.34	16.54	28.43	28.33	21.86	31.33	31.02	25.83	4.14	4.54
Na <sub>2</sub> O	3.24	3.08	3.06	2.75	0.27	0.19	0.23	—	4.36	0.49	0.27	0.24	0.44	0.18	0.25	0.20	3.53	3.54
K <sub>2</sub> O	2.82	1.94	2.96	2.20	0.06	0.02	0.02	—	2.93	0.75	0.13	0.11	0.10	0.04	0.05	0.07	2.72	2.75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.16	0.17	0.15	0.13	0.18	0.08	—	0.11	0.11	0.08	0.14	0.05	—	—	—	0.11	0.13
H <sub>2</sub> O+	1.33	1.18	1.17	1.12	1.86	1.63	0.56	—	0.50	2.38	1.42	1.32	1.68	2.79	1.50	12.65	0.66	0.50
H <sub>2</sub> O-	0.10	0.09	0.29	0.25	0.50	0.23	0.12	—	0.21	0.26	0.26	0.31	0.25	0.14	0.06	0.11	0.14	0.20
CO <sub>2</sub>	0.09	0.44	0.13	0.48	2.21	2.56	1.49	—	—	—	—	—	10.11	—	—	—	—	—
FeS <sub>2</sub>	0.41	0.32	3.03	4.15	—	—	—	—	1.14	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	—	—	—	—	0.13	0.25	2.09	—	—	4.20	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	100.35	100.07	100.39	100.20	100.33	99.97	99.75	—	99.11	100.23	100.25	100.14	99.65	99.79	100.30	99.53	100.01	99.99
ppm																		
Ce	28.9	33.5	30.5	34.4	3.1	5.0	0.6	24.0	37.2	9.8	12.5	22.4	0.5	1.0	0.9	0.5	35.1	40.4
Co	19.2	23.6	17.9	16.6	7.5	18.9	128	4.6	22.8	139	10.0	6.6	23.2	2.0	5.3	21.0	8.2	9.0
Cr	25.7	38.3	34.5	31.2	11.5	21.3	19.5	4.0	22.0	21.5	19.6	24.1	15.5	19.0	24.0	5.7	15.5	12.9
Cs	0.74	0.88	1.93	1.80	0.11	0.44	0.08	0.79	5.94	1.37	0.08	0.94	0.37	0.57	0.75	1.61	3.98	3.39
Cu*	50	36	426	546	166	326	1730	n.d.	108	17600	39	238	1710	5	89	41	38	98
Nb	9.4	9.3	9.5	8.6	2.0	1.7	0.3	4.7	3.3	2.0	1.5	1.4	1.1	2.1	1.2	0.4	6.8	7.7
Ni	16.4	19.5	17.4	17.5	20.3	75.9	386	3.4	35.1	259	4.1	4.9	10.2	1.3	8.7	106	8.1	9.2
Rb	71.1	36.8	65.1	39.0	0.8	0.5	0.8	35.9	94.4	28.3	1.8	4.8	3.1	1.1	3.1	4.9	79.5	71.2
Sc	22.0	19.8	20.1	20.4	7.3	5.9	6.1	8.2	20.6	7.0	5.2	5.7	4.2	6.7	6.7	1.1	5.7	7.6
Sr	626	611	601	548	64.4	28.8	16.7	183	514	181	89.0	161	58.4	10.3	7.8	88.7	635	707
Y	22.5	22.6	21.8	22.4	18.6	18.8	2.6	32.2	22.1	12.9	22.0	15.5	4.2	20.2	23.2	6.6	9.0	10.6
Zn*	64	37	75	64	63	104	251	20	88	206	93	86	65	20	35	66	45	55
Zr	122	117	116	118	41.8	43.0	17.4	124	156	86.9	54.9	61.7	11.1	23.4	30.7	3.0	102	103

1. 黒雲母-角閃石石英閃緑岩, 73014. No.1~8までは日峰鉱床 250 m レベルのスカルン帯のもの。
2. 黒雲母-角閃石石英閃緑岩, 71405.
3. 角閃石-輝石-斜長石スカルン(スカルン I<sub>a</sub>), 2250 a.
4. 輝石-斜長石スカルン(スカルン I<sub>b</sub>), 72940.
- 5,6. 斜長石-ザクロ石-輝石スカルン(スカルン II), 72922, 72918.
7. ザクロ石-輝石スカルン(スカルン III), K-35.
8. 石灰岩, Ma-01.
9. 黒雲母ホルンフェルス, 2601a. No.9~12は日峰鉱床 480 m レベル
10. ザクロ石-斜長石-輝石スカルン, 2604.

11. ザクロ石-輝石スカルン, 2607.
  12. 輝石-ザクロ石スカルン, 2613b.
  13. 角閃石-ザクロ石-輝石スカルン, U3-19, No.13と14は新山鉱床 450 m レベル
  14. 輝石-ザクロ石スカルン, U3-20.
  15. 輝石-ザクロ石スカルン, U1-21GA. No.15と16は新山鉱床 500 m レベル
  16. 方解石-角閃石スカルン, U1-21GR.
  17. 蟹岳花崗閃緑岩, G134, 釜石鉱業所採鉱課付近。
  18. 蟹岳花崗閃緑岩, G136, 仙人大橋。
- \* 原子吸光法による。そのほかの微量成分は光量子放射法による。

Marble (9.95 Cc)	III 0.84Cpx <sub>III</sub> 0.21Ga <sub>III</sub> 0.45Qz 0.09Cc 0.02pr	Skarn II <sup>I</sup> 1.70Cpx <sub>II</sub> 0.71Ga <sub>II</sub> 0.34P1 <sub>II</sub> 0.34Cc 0.54Qz	0.85Cpx <sub>II</sub> 0.35Ga <sub>II</sub> 0.17P1 <sub>II</sub> 0.17Cc 0.27Qz	Skarn Ib 1.68P1 <sub>Ib</sub> 1.12Cpx <sub>Ib</sub> 0.97Qz 0.14Kf 0.75py	Skarn Ia 1.48P1 <sub>Ia</sub> 0.21Ho 0.52Cpx <sub>Ia</sub> 0.38Kf 0.40Qz, 0.27py	Quartz diorite (4.06P1 <sub>Q</sub> ) 0.41Kf 1.97Qz 0.73Ho 0.11Bi
Reaction No.	1	2	3	4	5	
	←	←	→	→	→	
	[100] cm <sup>3</sup>	[267]	[133]	[300]	[300]	
	367 cm <sup>3</sup>	367 267	267	133	133	433
				433	433	733
						733 cm <sup>3</sup>

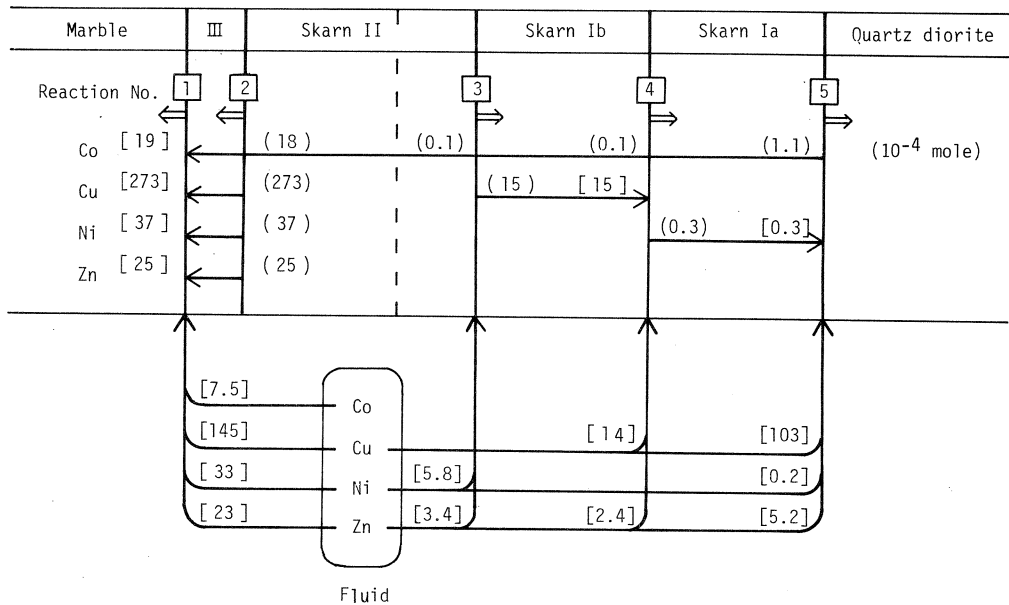
第4図 日峰鉱床 250 m レベルのスカルン帯を生成する反応の概念図。反応は5つのゾーンの境界で同時におこり、それぞれ矢印の方向に定常的に進んでスカルン帯が成長する(本文参照)。破線は大理石と石英閃緑岩のはじめの境界。

記号の説明：Qz=石英，P1=斜長石，Kf=アルカリ長石，Bi=黒雲母，Ho=角閃石，Cpx=単斜輝石，Ga=ザクロ石，Cc=方解石，py=黄鉄鉱，pr=磁硫鉄鉱，添字はゾーン名でゾーンごとに組成が異なる。

条件とした。

これらの反応でのそれぞれのスカルンの微量成分についての物質収支から、第5、6図のような物質移動の様子が描かれる。ここでは移動する成分は、拡散する成分と浸透する成分の2つに分けられる。拡散成分は、石英閃緑岩と大理石、および反応中間生成物としてのスカルン I<sub>a</sub>、I<sub>b</sub>とIIIに由来する成分で、ゾーンを横切って移動する。すなわち、ある反応では過剰に生成され、それが他の反応の場に拡散し消費されるというものである。これに対し浸透成分は、石英閃緑岩と大理石との間の相互拡散反応だけでは収支が合わず、不足したり過剰であったりする成分である。これは鉱液に溶存する成分として系外から流入、または系外へ流出する。たとえばCoは、反応2、3、4と5でそれぞれ18、0.1、0.1、 $1.1 \times 10^{-4}$ モル生成し、それらは反応1の場に拡散して系外から浸透する成分  $7.5 \times 10^{-4}$ モルと共に反応1で消費される。

親銅・親鉄元素(第5図)と親石元素(第6図)の物質移動、とくに浸透成分の移動のパターンは対照的である。前者は大量の成分がとくに反応1、そして反応4と5に流入する。それに対し後者はCrとCsを除いて、反応1、3、4で放出される。Cu、NiとZnは、外生スカルン(第5図においてスカルンIIのゾーンの点線より左側)の生成に必要な量のすべてが、Coは86%が系外からもたらせられる。スカルン帯全体の生成に必要な量に対してはCu=95、



第5図 スカルン帯での微量成分、親銅・親鉄元素の物質移動。水平方向の線はゾーン間を拡散する成分、上下方向のは系外から流入する流体からもたらされる浸透する成分。丸括弧の中の数字はその反応の場で生成される量(10<sup>-4</sup>モル)、角括弧のは消費される量。その他の記号は第4図と同じ。

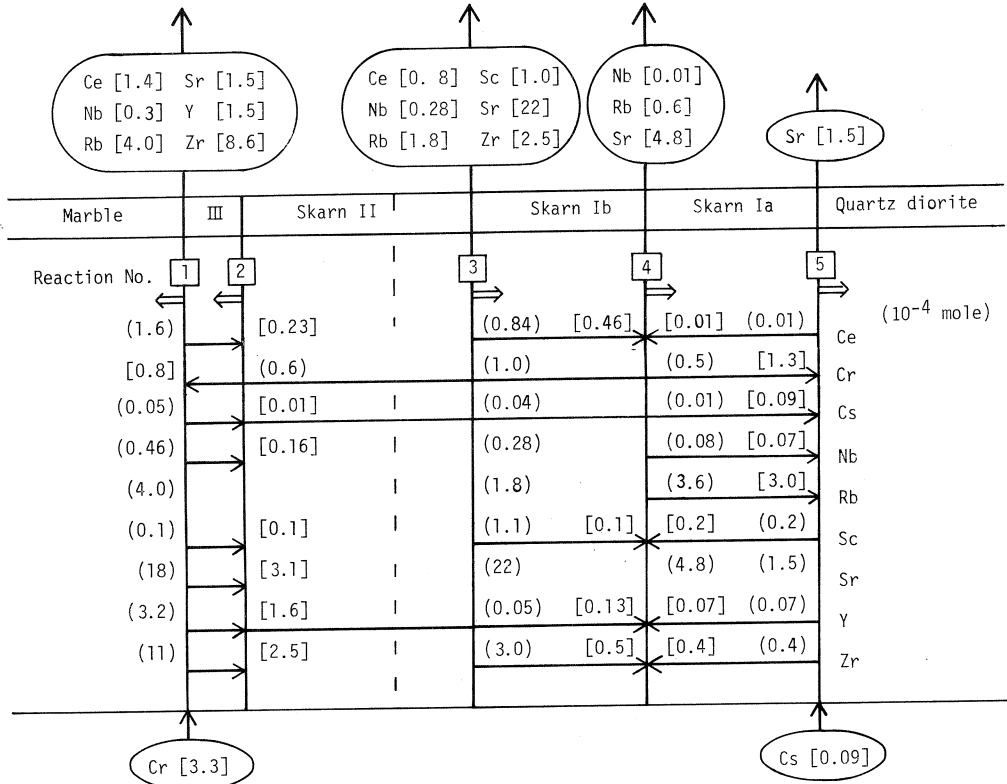
Ni=86, Zn=58, Co=51, Cr=20, Cs=32%が系外から流入する。このように、流入する鉱液の成分の大部分はCu, Ni, ZnとCoの親銅・親鉄元素であり、硫黄との親和性が大きいものである。

既に報告したように<sup>1)</sup>, 反応1, 4と5は, CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oの放出される場である。放出される流体は, その反応の場で岩石の浸透性を高め, 鉱液の流入を導く。すなわち, 壁岩の脱炭酸および脱水反応で放出される流体と系外から浸透する鉱液は一つの流通系をつくる。また, その反応の場で同時にCaやアルカリ元素が放出されることは, そこで酸性の鉱液が方解石や長石などと中和反応をおこし, 硫化鉱物を沈澱させたことを意味している。

## § 6. スカルン帯の反応での流体-岩石比の推定

スカルンの反応は, 基本的には炭酸塩岩と鉱液との流体-岩石反応である。ここでは大量のCO<sub>2</sub>が生成される。しかし, 鉱物共生, とくにザクロ石の安定性からは, 一般に反応時のCO<sub>2</sub>の化学ポテンシャルが非常に小さいと考えられている<sup>5,6)</sup>。これは, 水を主とする流体が流れ込むことによって希釈されたのだと解釈されている。ここではスカルン帯の反応について, 生

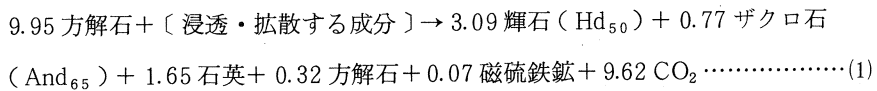




第6図 スカルン帯での微量成分，親石元素の物質移動。記号は第4，5図と同じ。

成されるCO<sub>2</sub>の量，および反応時のCO<sub>2</sub>のモル分率を求め，これらから流入した水の量と流体-岩石比を見積る。

系外から流入する流体の量は流体成分についての物質収支から求めることができる<sup>7)</sup>。最も流入量の大きい大理石との反応1は，



である。この反応での二酸化炭素のモル分率  $X_{\text{CO}_2}$  は， $X_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{CO}_2} \xi / (\nu_{\text{CO}_2} \xi + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ext}})$  で示される。ここで  $\nu_{\text{CO}_2} \xi$  は生成されるCO<sub>2</sub>の量， $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ext}}$  は流入する水の量で，ここではCO<sub>2</sub>などの他の流体を含まないものとする。 $\nu_{\text{CO}_2} \xi$  の量は(1)式から9.62モルが得られるので， $X_{\text{CO}_2}$  がわかれば流入する水の量が求まる。

第7図に1KbでのグロジュラールとアンドラダイトのT-XCO<sub>2</sub>の相平衡図を示す。XCO<sub>2</sub>の上限はアンドラダイトの安定領域で決まる。この図のアンドラダイトの平衡線はTaylor と

第2表 流入する水の量(モル)と流体-岩石比。

	$n_{H_2O}^{ext}$	Volumetric Fluid-Rock Ratios
470 °C, $X_{CO_2}=0.1$	86.6	7.3
530 °C, $X_{CO_2}=0.3$	22.4	2.3

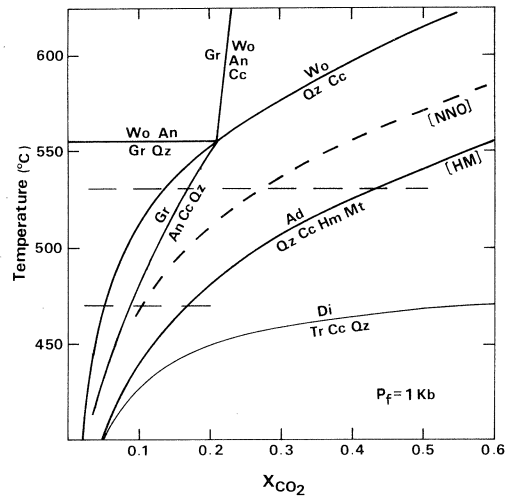
Liou<sup>8)</sup>によって実験データに基づいて計算されたもので、温度、圧力、 $X_{CO_2}$ ばかりでなく酸素フュガシティーにも大きく依存している。

日峰鉱床のスカルンの温度条件については、最近Uchida<sup>10)</sup>によって、アルカリ長石-斜長石地質温度計によって470°~530°C という値が得られた。圧力はShimizuとShimazaki<sup>11)</sup>が新山鉱床で、閃亜鉛鉱の地質圧力計から1.2 kbを求めている。ここでは圧力を1 kbと仮定する。また反応1では赤鉄鉱と磁鉄鉱は存在せず、磁硫鉄鉱が優勢であるので、硫黄のフュガシティーが高く、かつ酸素

フュガシティーもHMバッファーより低いものと予想される。さらにザクロ石はアンドラダイト成分が65%であり、平衡線は純粋なものより高温・低 $X_{CO_2}$ 側へシフトする。これらを考慮すると、最大の見積りとして、470°Cでは約0.1、530°Cでは約0.3が妥当だと推定される。

以上の $X_{CO_2}$ の見積りから流入する水の量を求めると第2表のようになる。これは、反応する岩石(式(1)では367cm<sup>3</sup>)に対する流入する流体の体積比で表わすと、2.3~7.3となる

第3表には他の地域の変成作用での流体-岩石比を示した。これはFerry<sup>7)</sup>によって総括されたものを主としてまとめたものである。上の3例は広域変成作用で圧力が3~6kbと比較的高いもの、次の2例は花崗岩やハンレイ岩による接触変成作用のもの、そして下の2例は、現世の地熱地帯での熱水変質作用のものである。原岩はDuluth Complexのものを除いて炭酸



第7図 アンドラダイトとグロシュラルの温度- $X_{CO_2}$ 平衡図。アンドラダイトの平衡線はTaylorとLiou<sup>8)</sup>による。実線はHMバッファー、点線はNNOバッファーでの値。その他の平衡線はBowmanとEssene<sup>9)</sup>によってまとめられたもの。470°と530°Cの温度(破線)はUchida<sup>10)</sup>による日峰鉱床のスカルンについての両長石温度計による見積り。Ad=アンドラダイト、An=灰長石、Di=透輝石、Gr=グロシュラル、Hm=赤鉄鉱、Mt=磁鉄鉱、Tr=透閃石、Wo=珪灰石、そのほかは第4図と同じ。

第3表 変成作用での流体-岩石比。

Locality	Author(s)	Conditions of Metamorphism T, P, X <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Original Rocks	Fluid-Rock Ratios (Volumetric)	
				Petrological	Isotopical
Beaver Brook, New Hampshire	Rumble <i>et al.</i> (1982)	Regional 600 °C, 3.5 kb, 0.09-0.16	Carbonate	1.5-4	4-6
Vassalboro F., South-Central Main	Ferry(1983)	Regional 400-575 °C, 3.5 kb, < 0.3	Carbonate	- 3	
	Ferry(1984)	400 °C, 3.5 kb, 0.02-0.04	Pelitic (Carbonate ; 6-9%)	1-2	
Wepawaug F., South-Central Connecticut	Tracy <i>et al.</i> (1983)	Regional 520 °C, 6 kb, < 0.15		- 2	4-5
Notch Peak Granite, Utah	Nabelek <i>et al.</i> (1984)	Contact 500-600 °C, 1.5 kb, 0.3	Impure carbonate		1-5, 2-4
	Ferry(1986)			1-10, 5-14	
Duluth Complex, Minnesota	Labotka <i>et al.</i> (1984)	Contact 500-600 °C, 1.5 kb, 0.85-0.0	Pelitic	0-0.6	
Salton Sea, California	Ferry(1986)	Hydrothermal 320 °C, 1.5 km, 0.03	Calcareous sandstone	2.6	
	Clayton <i>et al.</i> (1968)				1.2
Cerro Prieto, Mexico	Williams & Elders(1983)	Hydrothermal 300-350 °C, -1.5 km	Carbonate-cemented sandstone		3
Nippo Ore Deposit, Kamaishi Mine	This study	Hydrothermal 470-530 °C, 1 kb, 0.1-0.3	Carbonate	2-7	

塩岩である。流体-岩石比は、ここで用いた岩石学的方法から求められたものと、酸素の同位体比によるものとがある。両者は必ずしも一致しないが、いずれも、泥質岩の一例を除いて、数倍の流体-岩石比を示す。日峰の場合もこれらと同じかやや高い程度である。これらの例の中には地熱地帯のものを除いて鉱床の例はないが、日峰の地質的条件は、Notch Peak Graniteの接触変成作用に比較的近い。この流体-岩石比は幅広いが日峰と似ている。

しかし、鉱床では、広域変成作用や単なる接触変成作用と異なって、流体の移動が速く、反応が十分でなかったらと予想される。事実、日峰鉱床では下の方で反応が完全に行われずに、下部から上部へと連続的に鉱石を洗滌させている。したがってここで得られた2~7という値は岩石と平衡にあった流体の値で、最小の見積りであり、実際にはもっと多くの流体(鉱液)が通過したものと考えられる。

## § 7. 流入する流体中の重金属元素の濃度の推定

こうして少なくとも平衡にあった流体の量がわかれば、流体中に溶けていた元素の濃度が推定できる。第5図に示されるように、反応1では、Cu=145, Ni=33, Zn=23, Co=7.5 ppmの量が流入し沈澱している。したがって少なくともこれだけは見積られた量の流体に溶けていたわけであり、これらの値から流体中の最小の濃度が求められる。第4表に結果を示す。Feの値はOchiai<sup>11)</sup>に示されている流入する全Feの量から求めた。

第4表 流体中の重金属元素の濃度。

Cu	590 - 2300 ppm
Zn	130 - 510 ppm
Ni	120 - 480 ppm
Co	30 - 120 ppm
Fe	8.8 - 27 %

問題はこれらの値が果してどれだけ信頼できるかということである。今まで鉱液の濃度は流体包有物の組成や、硫化鉱物の溶解度から推定されており、Cuについては数千ppmの濃度が可能といわれている<sup>12)</sup>。Feについては、最近

Kwak 他<sup>13)</sup>が、オーストラリアのFe-Sn-Wスカルン鉱床などの流体包有物のFeの濃度を測定している。そこでは、とくに塩素が20~30%をこえると急激にFeの濃度が増え、最大9%の濃度に達することが確かめられている。したがって、日峰のFeの濃度はかなり高くはあるが、少ない方の見積り値8.8% (流体-岩石比が7.3のときの値)は実際に可能な値である。このように、従来のやり方とは独立した岩石学的方法によって、濃度の桁の違うCuとFeの両方について同時に、今までのデータと矛盾のない値が得られたということは、いろいろな仮定を含みながらも、これらの値は一つの意味ある推定値として評価できるということを示している。

## § 8. 日峰・新山鉱床でのCo, Ni, Znの変化と鉱液の分化

第2図で示したように、系外から流入する流体からもたらせられる成分Co, NiとZnは、日峰で多く新山で少ない。これらの成分は主に輝石と硫化鉱物に含まれる。第5表にスカルン鉱物の化学組成を示す。Co, NiとZnは、スカルンIIとIIIでは主として輝石に含まれ、ザクロ石には1桁以上少ない。また第8図には横軸にCuの濃度をとり、Co, NiとZnの変化をみた。Cuに対しても新山鉱床では、Niの1~2の特異な値を除けば、それらの量は小さい。すなわち、新山鉱床はスカルン鉱物においても硫化鉱物においてもCo, NiとZnに乏しい。

このような新山での枯渇の原因として大きく2つの可能性が考えられる。一つは、蟹岳複合岩体のマグマの異なる分化過程で異なる鉱液が生成したという考えであり、もう一つは、マグ

第5表 日峰鉍床のスカルンの構成鉍物の化学組成<sup>1)</sup>。

Mineral	Biotite Hornblende			Clinopyroxene			Garnet	
	Zone	0	0, Ia	Ia	Ib	II	III	II
Number of samples	(1)	(3)	(2)	(3)	(5)	(5)	(3)	(4)
SiO <sub>2</sub>	37.08	48.95	51.92	51.83	48.68	50.42	36.41	36.34
TiO <sub>2</sub>	2.57	0.98	0.58	0.44	0.24	0.22	0.48	0.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.35	6.81	1.83	2.21	2.17	0.89	11.09	6.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	3.06	1.81	0.00	1.53	0.98	14.77	19.79
FeO	14.33	10.37	6.70	8.65	17.49	13.63	2.16	1.87
MnO	0.57	0.54	0.81	0.90	0.90	0.96	0.66	0.79
MgO	15.04	12.97	12.72	12.52	4.77	8.60	0.21	0.08
CaO	1.24	13.03	22.56	22.67	23.68	23.73	33.50	33.08
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.50	0.24	0.39	0.25	0.31	0.22	0.18
K <sub>2</sub> O	8.20	0.70	0.23	0.09	0.02	0.00	0.03	0.01
H <sub>2</sub> O+	4.27	2.37						
H <sub>2</sub> O-	0.46	0.16	0.14	0.09	0.14	0.17	0.09	0.02
Total	99.96	100.44	99.54	99.79	99.87	99.91	99.62	99.67

Numbers of ions on the basis of :

	24(O, OH)			6(O)			24(O)	
Si	5.501	7.070	1.936	1.947	1.934	1.956	5.884	5.973
Al <sup>IV</sup>	2.499	0.930	0.064	0.053	0.066	0.039	0.116	0.027
Al <sup>VI</sup>	0.184	0.230	0.016	0.045	0.036	0.002	1.992	1.319
Ti	0.287	0.107	0.016	0.012	0.007	0.006	0.058	0.068
Fe <sup>+3</sup>	0.086	0.334	0.051	0.000	0.046	0.029	1.790	2.440
Fe <sup>+2</sup>	1.775	1.255	0.209	0.271	0.578	0.440	0.290	0.256
Mn	0.072	0.066	0.026	0.028	0.030	0.031	0.090	0.110
Mg	3.326	2.791	0.708	0.706	0.283	0.500	0.050	0.019
Ca	0.197	2.016	0.901	0.913	1.006	0.987	5.800	5.826
Na	0.023	0.140	0.018	0.029	0.019	0.023	0.067	0.056
K	1.552	0.129	0.011	0.004	0.001	0.000	0.005	0.001
OH	4.229	2.288						

Zn(ppm)	379	222	141	197	270	340	12	10
Ni	7	8	7	2	164	94	n. d.	13
Co	11	9	8	10	54	72	2	8
Cr	31	113	34	57	9	8	10	35

マの分化のある時期に分離した同一の鉍液が移動過程で変化したということである。マグマの分化過程では、Co, Ni, Znを含む輝石, 角閃石, 黒雲母, そして磁鉄鉍が晶出・分離する時期に応じて、異なる組成の鉍液が分離することがおこりうる。また移動過程では、スカルン鉍物や硫化鉍物を晶出したり、発生の場合から離れるに従い温度が低下したり、さらに壁岩との反応により化学的条件が変化して鉍液の組成が変化することが考えられる。

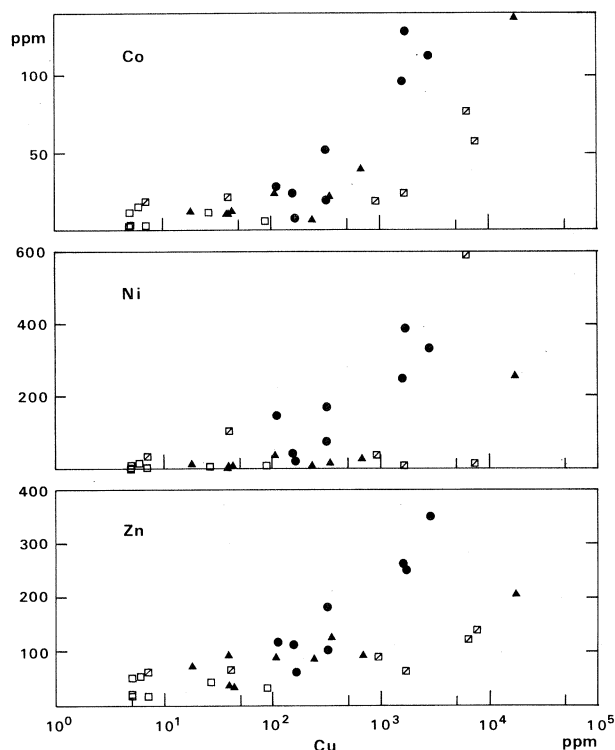
そこでCo, Ni, ZnとCuの組成比を検討した(第9図)。3成分比でのCuの量比の大きな変化に対して, Zn, Co, Niはそれぞれのスカルンの種類に応じて特徴ある変化のパターンを示す。すなわち, 日峰の250mレベルのスカルンと, 新山の緑色スカルンの変化のパターンはよく似ており, いずれの図でも実線で挟まれた特定のZn, Co, Ni比の中で変化している。とくにZnとCo比はすべてのスカルンについて狭い範囲におさまる。また日峰の480mのスカルンと新山のザクロ石スカルンとはZn, Coに対してNiに乏しい。

ここで日峰の480mのスカルンのNi比の低下は, 480mのは250m

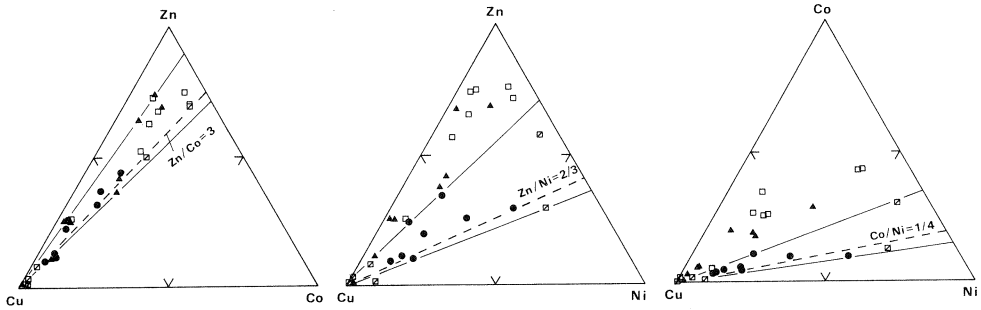
のスカルンや鉱石と連続的につながっているのので, 明らかに一つの鉱液の移動過程で生じた変化である。そうすると日峰のスカルンと, 新山の少なくとも緑色スカルンとは, 単にZn, Ni, Coの絶対量が少ないだけで, それらの変化のパターンは同じか, あるいは移動による2次的な分化であり, 流入した鉱液がとくに異なる起源のものとする必要はない。Zn, NiとCoの枯渇は, 生成移動する鉱液のよりZn, Ni, Coに富む本流に対して, 派生的なより分化した鉱液であることの表われと解釈できる。

新山のザクロ石スカルンがNi比に乏しいことは単に鉱物組成の差異で説明できるのか, あるいは緑色スカルンをつくった鉱液とは別の鉱液を考えた方がよいのかは今のところ不明である。岩石組織からは緑色スカルンがザクロ石スカルンを置換している様子がよく観察できること, ザクロ石スカルンとは磁鉄鉱体が密接に伴うことなどから, 後者の可能性も考えられる。

鉱液をもたらした関係火成岩としては蟹岳複合岩体であることは疑いないが<sup>4)</sup>, その中のいずれの岩体, 時期なのかについては議論がある。Ueno<sup>14)</sup>は, 複合岩体の中の石英閃緑岩と蟹



第8図 スカルンのCuの濃度に対するCo, Ni, Znの変化。記号は第2図と同じ。



第9図 スカルのZn, Cu, CoとNiの組成比。実線はスカルのばらつき  
の範囲を示す。破線は、日峰の250mレベルのスカルの反応モデル  
で見積られた浸透成分の比。記号は第2図と同じ。

岳花崗閃緑岩、そして新山鉱床の第4銅鉱床の自然残留磁気の方法を測定し、後者の2つが一致することを示し、鉱床をつくった火成岩は蟹岳花崗閃緑岩であると結論した。これに対して Uchida<sup>10)</sup> は、スカルの鉱物組合せの解析から北から南へスカルの生成温度が低くなり、また同時に閃緑岩もしだいに斑状になることを明らかにし、スカルの温度構造は閃緑岩によって定まり、その生成も閃緑岩に深く関係したと考えた。

微量成分組成から言えることは、硫化鉱物を生成した鉱液の本流は日峰鉱床であり、新山鉱床はより派生的であるということである。これは銅鉱床の規模の大きさからも支持される。石英閃緑岩-閃緑岩体と花崗閃緑岩体との日峰鉱床との位置関係からみると、前者の本体は日峰鉱床に近接している。この点からは鉱液は石英閃緑岩から由来し、本流が日峰鉱床を形成し、より派生的なものが新山鉱床の銅鉱床を形成したと考えられる。しかし、両岩体は共にClに富むこと<sup>4)</sup>、他の小規模鉱床が花崗閃緑岩体を取りまくように配置すること、そして磁鉄鉱体との関係など、さらに考慮すべき点が残されている。鉱液の生成は、関係火成岩として単純に二者択一することですまされるわけではなく、複合岩体をつくったマグマの発生・分化過程の中でさらに検討されるべきだろう。

## § 9. ま と め

1) 日峰鉱床250mレベルのスカルの反応では、Cu, Zn, Ni, Coの親銅・親鉄元素の大部分は系外から浸透する鉱液によってもたらせられ、親石元素であるCe, Nb, Rb, Sc, Sr, YとZrのすべてと、CrとCsの大半は、反応する石英閃緑岩と大理石起源で、スカルの帯の中で拡散し、その一部は系外へ流出した。

- 2) 大理石との接触部の反応 1 では  $X_{\text{CO}_2} = 0.1 \sim 0.3$  であり, 水を主とする流体の量は, 少なくとも 2.3 ~ 7.3 の流体-岩石比(体積)である。
- 3) 浸透成分の流体中の最小の濃度を見積ると,  $\text{Cu} = 590$ ,  $\text{Zn} = 130$ ,  $\text{Ni} = 120$ ,  $\text{Co} = 30\text{ppm}$ ,  
そして  $\text{Fe} = 8.8\%$  である。
- 4) 日峰と新山鉱床のスカルンの微量成分組成は, 新山は日峰に比較して  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  の量に乏しい。しかし, 両者とも  $\text{Cu}$  の量比の増大に対して,  $\text{Zn}/\text{Co}$  比は一定の狭い範囲に限られる。とくに日峰の 250 m レベルのザクロ石輝石スカルンと新山の緑色スカルンは,  $\text{Zn}/\text{Ni}$  比,  $\text{Co}/\text{Ni}$  比もよく似ている。
- 5) 新山鉱床での  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  の枯渇は, 同一起源の鉱液の移動過程で生じたもので, 銅鉱床を生成した鉱液の本流は日峰鉱床に流入し, 新山鉱床にはより派生的で分化した鉱液が流入した。

光量子放射化分析にあたり, 東北大学核理研の八木益男助教授, 榊本和義博士ならびにライナックマシングループの方々, 東北大学サイクロトロン RI センターの中村尚司教授, 山寺亮博士をはじめ職員の方々にお世話になった。また, 東北大学理学部の上野宏共助教授ならびに春名誠氏は, 蟹岳花崗閃緑岩の試料(G 134, G 136)を提供下さった。さらに新釜石鉱山株式会社および職員の方々には, 野外調査でのご協力や地質資料を提供していただいている。なお, 本研究の一部に文部省科学研究費(Nos. 62540626, 62103003)を使用した。以上の方々, ならびに当局に深く感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) K. Ochiai : Econ. Geol. **82** (1987) in press.
- 2) 河野義礼, 植田良夫 : 岩鉱 **53** (1965) 143.
- 3) 浜辺修二 : 鉱山地質 **29** (1979) 1.
- 4) 浜辺修二, 桑畑和則 : 鉱山地質 **27** (1977) 73.
- 5) T. Shoji : J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. **72** (1977) 399.
- 6) D. M. Kerrick : J. Petrol. **18** (1977) 144.
- 7) J. M. Ferry : *Fluid-rock interactions during metamorphism*, eds. J. V. Walther and B. J. Wood (Springer-Verlag, 1986) p.60.



- 8) B. E. Taylor and J. G. Liou : Amer. Mineral. **63** (1978) 378.
- 9) J. R. Bowman and E. J. Essene : Am. Jour. Sci. **284** (1984) 597.
- 10) E. Uchida : Mining Geol. **36** (1986) 195.
- 11) M. Shimizu and H. Shimazaki : Mineral Deposita **16** (1981) 45.
- 12) H. L. Barnes : *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, ed. H. L. Barnes (Wiley Intersci. 1979) p. 404.
- 13) T. A. P. Kwak, W. M. Brown, P. B. Abeyasinghe and T. H. Tan : Econ. Geol. **81** (1986) 447.
- 14) H. Ueno : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **10** (1967) 183.

## 東北日本弧, 船形火山噴出物の地球化学的研究

理学部地学, 地質調査所仙台出張所\* (現環境科学  
コンサルタント#)

吉田武義・阿部智彦\*,#・谷口政碩\*・青木謙一郎

### § 1. はじめに

東北日本弧, 脊梁火山列<sup>1)</sup>に属する火山では, 一般にソレイト系列岩がカルクアルカリ系列岩とともに活動している。仙台市の北西約 35 kmにある船形火山もその一つである。本火山には東北日本弧脊梁火山列では最も分化早期にあたるソレイト系列玄武岩<sup>2)</sup>が出現することからこれまで数多くの岩石学的研究がなされてきた。特に Wada<sup>3,4)</sup> は本火山を構成するソレイトとカルクアルカリ岩について非常に詳しい岩石化学的ならびに造岩鉱物学的研究を行い, 両者の成因関係を論じている。しかしながら代表的な脊梁火山列火山である本火山に共存するソレイト系列岩とカルクアルカリ系列岩についての微量元素の分析はこれまで断片的にしかなされていなかった。本論では, 船形火山噴出物についての77個の全岩主成分化学分析値と, そのうちから各岩石系列について選び出された代表的な岩石についての光量子放射化法による微量元素分析結果を報告し, それらの地球化学的特徴を論じる。

### § 2. 船形火山の地質概略

船形火山は宮城県仙台市北西方に位置する開析の進んだ第四紀火山である。本火山を構成する主要な山体は西から東へ, 船形山, 三峰山, 後白髪山, 北泉ヶ岳, 泉ヶ岳, そして黒鼻山であり, これらの峰々が全体として船形火山を構成している。本火山の地質に関しては小倉勉<sup>5)</sup>以来詳しい研究は公表されていなかったが, 近年になって, 西村・宮城<sup>6)</sup>やWada<sup>3)</sup>により詳しい活動史が報告され, 現在掛川<sup>7)</sup>により, さらにそれらの再検討がなされている。これまでに公表された活動史の間にはかなりのくいちがいがあり, 本火山の火山活動史についてはまだ不明確な点が多く残されている。本論では一応基本的には西村・宮城<sup>6)</sup>ののっとり, 一部は最近の成果<sup>7)</sup>に従う。それによると, 本火山では黒鼻山を構成するソレイト質玄武岩の初期活動がまずあり, その後, ソレイト質玄武岩～安山岩類を主体とする活動が全域でなされ, 最後にカルクアルカリ安山岩類が活動している。船形火山における初期活動の産物である黒鼻山山体の形成時期については, 地形学的な検討から, 第四紀初頭以降に活動したことが推定されている。すなわち, 黒鼻山溶岩は本砂金面(多摩面に対比される)に相当する段丘面を覆って

第 1 表 船形火山噴出

No.	RS	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
1	TH	60.06	0.71	18.22	2.15	4.58	0.17	1.85	7.91	3.22	0.57	0.31	0.16	0.09	100.00
2	TH	59.75	0.70	18.23	2.15	4.82	0.16	1.78	7.78	3.39	0.57	0.39	0.18	0.10	100.00
3	TH	60.01	0.72	18.42	2.03	4.52	0.16	1.82	7.88	3.30	0.56	0.36	0.12	0.09	99.99
4	CA	57.69	0.66	16.90	2.41	5.77	0.17	4.37	8.32	2.73	0.74	0.13	0.06	0.06	100.01
5	CA	60.23	0.65	16.89	3.77	3.17	0.15	3.24	7.18	2.86	0.96	0.58	0.27	0.06	100.01
6	CA	56.82	0.63	17.52	2.43	5.52	0.16	4.55	8.75	2.29	0.64	0.45	0.17	0.06	99.99
7	CA	59.22	0.68	17.06	3.92	3.41	0.15	3.55	7.41	2.74	0.89	0.65	0.27	0.06	100.01
8	TH	53.44	0.89	17.43	2.87	7.17	0.19	4.96	9.24	2.73	0.27	0.37	0.33	0.10	99.99
9	TH	53.51	0.88	17.38	2.77	7.29	0.19	5.26	9.27	2.63	0.24	0.32	0.16	0.10	100.00
10	CA	59.11	0.69	16.64	5.48	2.22	0.15	3.69	7.56	2.89	0.85	0.43	0.21	0.07	99.99
11	TH	53.58	0.72	18.33	3.11	6.30	0.18	4.83	9.89	2.31	0.28	0.32	0.10	0.06	100.01
12	TH	53.30	0.72	18.20	3.33	6.40	0.18	4.90	9.79	2.39	0.26	0.33	0.14	0.06	100.00
13	CA	57.43	0.67	17.46	3.06	5.01	0.15	4.05	7.99	2.49	0.74	0.56	0.32	0.07	100.00
14	CA	58.51	0.65	16.86	3.50	4.49	0.15	3.90	7.83	2.57	0.72	0.36	0.40	0.06	100.00
16	TH	49.78	0.62	16.78	3.18	6.99	0.18	8.31	11.19	1.46	0.13	0.93	0.42	0.03	100.00
17	TH	49.83	0.81	17.89	2.27	7.63	0.19	6.51	10.80	2.06	0.20	0.90	0.83	0.08	100.00
18	CA	58.79	0.78	16.70	6.60	1.50	0.19	3.70	7.14	2.83	0.81	0.68	0.19	0.08	99.99
19	TH	51.05	0.85	17.73	2.46	7.32	0.18	6.73	10.64	2.03	0.19	0.46	0.31	0.07	100.02
20	TH	50.88	0.82	18.16	3.68	5.81	0.17	6.53	10.90	2.21	0.24	0.36	0.17	0.06	99.99
21	M	52.67	0.72	18.02	4.16	4.94	0.16	5.58	9.43	2.22	0.48	1.24	0.32	0.06	100.00
22	TH	50.40	0.71	17.69	2.72	6.95	0.17	7.30	10.65	1.78	0.16	1.03	0.39	0.05	100.00
23	M	52.63	0.74	17.50	4.20	5.27	0.16	5.89	9.36	2.28	0.48	0.63	0.80	0.06	100.00
24	M	57.20	0.84	16.74	4.32	4.95	0.17	3.34	7.91	2.81	0.52	0.59	0.54	0.06	99.99
25	TH	54.73	0.96	16.70	3.28	7.12	0.21	4.03	8.65	2.57	0.36	0.49	0.84	0.06	100.00
26	TH	57.47	0.76	18.69	2.46	4.80	0.22	2.20	8.27	3.02	0.48	0.54	1.02	0.08	100.01
32	TH	52.47	0.81	17.23	2.83	6.27	0.17	5.95	10.05	2.25	0.28	1.33	0.29	0.07	100.00
33	TH	50.91	0.88	17.75	5.41	4.81	0.18	6.62	10.44	2.09	0.22	0.41	0.20	0.08	100.00
34	CA	59.99	0.65	16.37	2.90	4.41	0.15	3.68	7.10	2.84	0.90	0.46	0.49	0.06	100.00
36	CA	58.27	0.66	16.10	2.92	5.00	0.15	4.81	8.01	2.73	0.71	0.30	0.28	0.06	100.00
38	CA*	59.45	0.66	15.78	1.89	5.45	0.14	4.88	7.50	2.90	1.09	0.12	0.08	0.06	100.00
39	CA	57.95	0.63	16.18	2.77	4.85	0.16	5.30	7.93	2.56	0.66	0.60	0.35	0.06	100.00
40	CA*	58.77	0.67	15.91	2.83	4.70	0.14	4.76	7.10	2.68	1.02	0.79	0.58	0.06	100.01
41	CA	58.17	0.65	16.67	2.23	5.43	0.15	4.65	7.96	2.98	0.61	0.16	0.27	0.07	100.00
42	CA*	58.03	0.76	16.61	2.66	5.00	0.15	4.04	7.85	2.80	1.06	0.48	0.46	0.10	100.00
43	CA	60.39	0.71	16.29	3.92	3.38	0.16	3.51	7.10	3.14	0.98	0.30	0.04	0.09	100.01
44	CA*	58.39	0.80	16.35	2.15	5.66	0.15	4.33	7.97	2.89	1.10	0.05	0.08	0.10	100.02
45	CA*	57.93	0.77	16.51	2.33	5.50	0.15	4.45	8.18	2.57	0.95	0.30	0.28	0.09	100.01
46	CA	57.86	0.76	16.77	3.08	5.05	0.17	4.15	7.05	2.77	0.74	0.90	0.58	0.12	100.00

RS : 岩石グループ

TM, M, CA, CA\*については本文参照。

いる<sup>6)</sup>。最近の研究によれば、船形火山の近くに位置し、しかも黒鼻山溶岩と同じ低カリウムソレライトで特徴づけられる蔵王火山の初期の活動（前期活動＝約70万年前）や、滝山火山（94, 113万年前）の活動時期は更新世前期とされている<sup>8)</sup>ことから船形火山についてもその活動の開始は同じ頃なされた可能性が大きい。また、船形火山においては最も新しい噴出物についても火山原地形の開析は蔵王火山の主活動期（20 - 12万年前<sup>8)</sup>）に形成された火山噴出物に比較して著しく進んでおり、その活動は数10万年前には停止していた可能性が大きい。掛川<sup>7)</sup>によれば船形火山噴出物の基底面は西で高く、東へ階段状に低くなっているおり、少なくとも低カリウムソレライト質岩類の噴出後、山体を切る大規模な断層運動があったことが想定されている。そのような構造運動は蔵王火山の前期活動と主活動期との間にも存在することが知られており<sup>8)</sup>、このことも船形火山の主要な活動が更新世前期になされたことを示唆している。

## 物の全岩主成分化学組成。

No.	RS	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
47	CA	58.43	0.79	16.77	2.72	5.01	0.15	3.91	8.00	2.91	0.83	0.25	0.15	0.09	100.01
48	CA	59.37	0.65	16.54	2.82	4.47	0.15	3.79	7.65	2.85	0.80	0.42	0.43	0.06	100.00
49	TH	53.33	0.72	18.47	2.69	6.65	0.19	4.62	10.02	2.27	0.25	0.40	0.33	0.06	100.00
50	CA	57.10	0.69	16.54	2.59	5.45	0.15	5.11	8.08	2.56	0.70	0.61	0.34	0.06	99.98
51	CA	56.27	0.70	16.57	2.48	5.89	0.16	5.66	8.46	2.48	0.62	0.29	0.36	0.06	100.00
52	CA	57.63	0.70	16.48	1.98	5.99	0.16	4.97	7.62	2.54	0.73	0.59	0.53	0.06	99.98
53	TH	59.77	0.76	18.34	2.09	4.64	0.18	1.82	7.74	3.28	0.66	0.27	0.34	0.11	100.00
54	M	55.81	0.83	17.23	3.56	5.21	0.19	4.45	8.78	2.66	0.45	0.43	0.31	0.09	100.00
55	M	54.97	0.81	17.03	3.15	6.11	0.18	4.71	8.88	2.78	0.50	0.37	0.41	0.09	99.99
56	CA	57.45	0.67	15.96	2.62	5.41	0.14	4.75	7.72	2.75	0.76	0.79	0.93	0.05	100.00
57	TH	58.66	0.77	18.13	3.23	4.27	0.16	2.13	7.94	3.39	0.54	0.34	0.33	0.08	99.97
58	CA	57.52	0.66	16.98	4.20	4.07	0.16	4.03	8.29	2.77	0.71	0.20	0.34	0.07	100.00
59	CA	57.34	0.68	16.60	3.77	4.62	0.16	4.09	7.90	2.80	0.74	0.71	0.51	0.08	100.00
60	M	56.47	0.66	17.73	6.33	2.17	0.16	3.12	6.49	2.69	0.56	2.44	1.13	0.04	99.99
61	TH	50.83	0.56	21.09	2.11	5.96	0.14	3.77	12.56	1.89	0.26	0.41	0.40	0.03	100.01
62	M	55.55	0.81	17.17	2.44	6.70	0.18	4.34	8.55	3.00	0.50	0.29	0.36	0.09	99.98
63	CA	56.67	0.67	17.43	2.94	4.97	0.16	4.28	8.17	2.80	0.75	0.52	0.56	0.08	100.00
64	CA	56.65	0.69	17.09	2.77	5.50	0.17	4.53	8.44	2.74	0.75	0.24	0.36	0.08	100.01
65	CA	56.16	0.70	16.84	3.00	5.76	0.17	4.27	7.45	2.62	0.63	1.63	0.71	0.06	100.00
66	CA	56.39	0.67	17.41	2.66	5.54	0.17	4.37	8.49	2.65	0.73	0.48	0.37	0.08	100.01
67	M	58.45	0.62	17.29	3.90	3.97	0.16	3.61	7.95	2.82	0.59	0.26	0.33	0.05	100.00
68	TH	49.59	0.61	16.81	3.02	7.02	0.18	8.55	10.91	1.54	0.14	0.77	0.83	0.03	100.00
69	TH	49.62	0.85	17.20	3.22	7.83	0.19	7.20	10.95	1.87	0.11	0.55	0.35	0.06	100.00
70	TH	50.68	0.63	19.47	1.88	6.96	0.16	5.48	12.37	1.74	0.12	0.34	0.14	0.04	100.01
71	TH	49.64	0.61	16.38	2.76	7.19	0.18	8.90	11.06	1.97	0.13	0.51	0.63	0.04	100.00
72	TH	50.92	0.68	18.69	2.15	7.09	0.16	5.18	11.82	1.97	0.20	0.54	0.54	0.05	99.99
73	TH	51.39	0.61	18.31	1.81	7.24	0.17	5.46	11.42	1.79	0.19	0.96	0.61	0.03	99.99
74	TH	49.85	0.61	16.89	2.71	7.31	0.18	8.36	11.43	1.70	0.12	0.40	0.40	0.03	99.99
75	CA	55.81	0.65	16.75	2.83	5.87	0.17	4.90	8.62	2.46	0.61	0.62	0.66	0.06	100.01
76	CA	55.79	0.66	16.72	1.88	6.72	0.17	5.09	8.80	2.51	0.61	0.36	0.62	0.06	99.99
77	CA	55.41	0.72	17.08	3.07	5.45	0.17	4.91	8.70	2.56	0.61	0.49	0.74	0.09	100.00
78	CA	57.83	0.70	17.17	3.32	4.74	0.17	4.03	8.00	2.64	0.77	0.32	0.23	0.08	100.00
79	CA	56.17	0.69	16.65	3.28	5.22	0.17	4.71	8.35	2.71	0.72	0.47	0.79	0.07	100.00
80	CA	56.09	0.69	17.17	3.19	5.02	0.17	4.54	8.34	2.72	0.72	0.70	0.57	0.08	100.00
81	CA	57.05	0.70	17.18	3.02	5.17	0.16	4.38	8.11	2.71	0.74	0.42	0.27	0.08	99.99
82	CA	56.48	0.70	17.34	2.52	5.69	0.16	4.49	8.43	2.87	0.72	0.21	0.32	0.08	100.01
83	CA	56.75	0.71	16.92	2.88	5.54	0.17	4.63	8.13	2.76	0.76	0.39	0.28	0.08	100.00
84	CA	56.58	0.73	17.15	2.94	5.59	0.17	4.46	8.23	2.69	0.71	0.30	0.38	0.08	100.01
85	M	58.91	0.63	16.99	3.46	4.53	0.17	3.64	7.75	2.84	0.61	0.21	0.21	0.05	100.00

## § 3. 船形火山噴出物

船形火山噴出物はソレイト系列の玄武岩～安山岩とカルクアルカリ系列の安山岩より成る。黒鼻山溶岩のソレイトに斑晶の乏しいものがあることを除くと一般にソレイト系列岩は30～40%前後の斑晶を有する。斑晶鉱物としては斜長石、カンラン石、普通輝石、ピジョン輝石、斜方輝石そして磁鉄鉱が見られる。石基は間粒状～インターサータルで、斜長石、普通輝石、ピジョン輝石、磁鉄鉱、珪酸鋁物、燐灰石そしてガラスより構成される。カルクアルカリ岩も一般に斑晶質であり、やはり、30～40%前後の斑晶をもつ。斑晶鉱物としては斜長石、斜方輝石、普通輝石、磁鉄鉱、カンラン石、石英が見られる。これらの斑晶はしばしばクリスタル・クロットを構成する。石基鉱物は斜長石、斜方輝石、普通輝石、鉄鉱、珪酸鋁物、燐灰石そしてガラスからなる。

後に述べるように船形火山噴出物は、典型的なソレイト系列岩（THグループ）、ソレイト

ト系列とカルクアルカリ系列との中間的な性格をもった岩石 (Mグループ), Low-K と Medium-K の境界線上に点示される比較的 $K_2O$ に乏しいカルクアルカリ系列岩 (CAグループ), そしてMedium-K領域におちるカルクアルカリ系岩列 (CA\*グループ) に4分できる。各グループに属する岩石は次のとおりである。

THグループ; 斜方輝石普通輝石カンラン石玄武岩, 斜方輝石含有普通輝石カンラン石玄武岩, 普通輝石斜方輝石カンラン石含有玄武岩, 普通輝石斜方輝石カンラン石玄武岩, 斜方輝石含有普通輝石玄武岩, ピジョン輝石含有斜方輝石普通輝石カンラン石玄武岩, 斜方輝石普通輝石ピジョン輝石含有カンラン石玄武岩, ピジョン輝石斜方輝石カンラン石玄武岩, 斜方輝石カンラン石ピジョン輝石玄武岩, カンラン石斜方輝石ピジョン輝石玄武岩, 斜方輝石普通輝石ピジョン輝石玄武岩, カンラン石普通輝石斜方輝石玄武岩, カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩, カンラン石含有普通輝石斜方輝石安山岩, 普通輝石斜方輝石安山岩, 斜方輝石普通輝石安山岩。

Mグループ; カンラン石含有斜方輝石普通輝石苦鉄質安山岩, 斜方輝石普通輝石苦鉄質安山岩, 斜方輝石普通輝石安山岩, 普通輝石斜方輝石安山岩。

CAグループ; 斜方輝石普通輝石カンラン石安山岩, 普通輝石カンラン石斜方輝石安山岩, カンラン石斜方輝石普通輝石安山岩, カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩, カンラン石含有普通輝石斜方輝石安山岩, カンラン石含有斜方輝石普通輝石安山岩, 石英含有斜方輝石カンラン石普通輝石安山岩, 石英含有カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩, 石英斜方輝石カンラン石普通輝石安山岩, カンラン石石英斜方輝石普通輝石安山岩, カンラン石石英含有斜方輝石普通輝石安山岩, カンラン石含有石英斜方輝石普通輝石安山岩, 斜方輝石普通輝石安山岩, 普通輝石斜方輝石安山岩, 石英含有斜方輝石普通輝石安山岩, 石英含有普通輝石斜方輝石安山岩, 石英斜方輝石普通輝石安山岩, 斜方輝石石英普通輝石安山岩。

CA\*グループ; カンラン石斜方輝石普通輝石安山岩, 石英含有カンラン石斜方輝石普通輝石安山岩, カンラン石含有石英斜方輝石普通輝石安山岩, 石英斜方輝石普通輝石安山岩。

#### § 4. 試料の分析方法

船形火山噴出物77個について蛍光X線分析法により主成分元素の分析を行った。主成分元素のうち,  $Na_2O$ と $K_2O$ については炎光光度法,  $FeO$ は過マンガン酸カリ滴定法,  $H_2O$ ±については重量法を用いた。また, 主成分分析を行った試料のうち16個, ならびに既に主成分組成<sup>9)</sup>と中性子放射化法による微量成分の分析結果が公表されている<sup>10)</sup> 4個の合計20試料について光量子放射化分析<sup>11)</sup>を行い, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr,

第2表 船形火山ソレライト系列岩の微量元素組成。

No.	1	2*	3*	4	5*	6	7*	8	9	10	11
Sm. No.	68			61		72		25	26	57	1
RS	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH	TH
SiO <sub>2</sub>	49.59	50.37	50.94	50.83	50.12	50.92	51.07	54.73	57.47	58.66	60.06
ppm											
Sc	30.1	35.2	16.2	28.8	36.5	27.6	38.4	32.6	25.1	28.1	22.5
Cr	157	159	90.0	29.4	136	56.4	101	10.8	8.4	11.8	6.1
Co	47.5	43.9	37.8	26.3	43.3	37.4	41.1	26.3	14.3	15.5	13.3
Ni	52.7	33.4	50.4	8.7	31.1	17.3	25.0	2.6	2.5	2.5	3.3
Zn	85	118	70	75	69	40	80	71	81	90	53
Rb	1.9	0.9	1.4	2.0	1.5	2.7	1.3	7.1	9.4	10.5	13.0
Cs	-	-	0.05	0.10	0.06	-	-	-	0.17	-	0.18
Sr	148	179	263	192	157	177	160	253	274	265	280
Ba	-	270	228	135	219	109	-	178	-	-	127
La <sup>#</sup>	-	2.1	3.7	-	2.6	-	2.9	-	-	-	-
Ce	3.0	5.6	7.0	5.9	6.7	4.9	4.8	6.9	9.2	9.8	11.0
Sm <sup>#</sup>	-	1.7	2.2	-	1.9	-	2.0	-	-	-	-
Eu <sup>#</sup>	-	0.76	0.89	-	0.85	-	0.72	-	-	-	-
Tb <sup>#</sup>	-	0.46	0.56	-	0.59	-	0.49	-	-	-	-
Yb <sup>#</sup>	-	1.8	1.8	-	1.9	-	2.0	-	-	-	-
Lu <sup>#</sup>	-	0.25	0.29	-	0.27	-	0.32	-	-	-	-
Y	13.8	17.0	16.9	12.4	22.4	17.8	18.0	21.3	24.9	26.2	27.7
Nb	0.3	1.0	2.0	1.5	0.6	1.3	0.5	2.3	1.7	1.6	1.5
Zr	22.0	28.3	40.4	32.3	29.6	30.5	31.0	40.2	51.3	57.2	57.4
U <sup>#</sup>	-	0.10	0.13	-	0.09	-	0.10	-	-	-	-
Th <sup>#</sup>	-	0.21	0.40	-	0.25	-	0.26	-	-	-	-

\* : Kawano et al.<sup>9)</sup> と Masuda & Aoki<sup>10)</sup> 参照。

# : neutron activation analysis<sup>10)</sup>。

Sm. No. : 第1表に対応。

RS : 岩石グループ

- 1, 斜方輝石普通輝石ピジョン輝石玄武岩, 黒鼻山溶岩。
- 2\*, カンラン石斜方輝石ピジョン輝石玄武岩, 黒鼻山溶岩。
- 3\*, 斜方輝石含有普通輝石カンラン石玄武岩, 船形山第4溶岩。
- 4, 斜方輝石含有普通輝石玄武岩, 旗坂野営場泥流堆積物。
- 5\*, ピジョン輝石斜方輝石普通輝石カンラン石玄武岩, 黒鼻山溶岩。
- 6, 斜方輝石普通輝石ピジョン輝石玄武岩, 黒鼻山溶岩。
- 7\*, 斜方輝石カンラン石ピジョン輝石玄武岩, 黒鼻山溶岩。
- 8, 斜方輝石普通輝石安山岩, 船形山第1溶岩。
- 9, 斜方輝石普通輝石安山岩, 船形山第1溶岩。
- 10, 普通輝石斜方輝石安山岩, 大和町吉田泥流堆積物。
- 11, カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩, 三峰山第1溶岩。

Zn, Zr および Y の 13 微量元素の定量を行った。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, 30 MeV の加速電子を用いた。主成分組成を第1表に, ソレライト系列岩の微量成分組成を第2表に, そしてカルクアルカリ系列岩の微量成分組成を第3表に示した。

第3表 船形火山カルクアルカリ系列岩類の微量元素組成。

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sm. No.	23	55	76	83	42	67	38	48	5
RS	M	M	CA	CA	CA*	M	CA*	CA	CA
SiO <sub>2</sub>	52.63	54.97	55.79	56.75	58.03	58.45	59.45	59.37	60.23
ppm									
Sc	27.0	29.0	26.0	30.0	30.6	20.9	21.6	23.8	17.5
Cr	60.3	60.2	70.6	48.1	54.2	13.3	166	53.2	30.2
Co	31.1	26.8	27.8	25.7	23.5	21.6	24.2	20.3	17.6
Ni	10.4	21.0	19.0	18.7	15.7	2.6	52.6	22.7	12.0
Zn	61	59	29	63	30	59	75	68	53
Rb	8.1	10.3	13.6	16.8	26.2	12.0	29.5	18.2	24.0
Cs	-	0.12	0.25	0.31	0.71	-	0.16	-	0.37
Sr	235	252	204	242	246	212	194	241	255
Ba	220	-	-	120	437	118	212	154	107
Ce	9.5	8.7	8.8	14.6	22.1	10.9	16.2	12.7	12.1
Y	17.7	22.2	21.2	28.2	28.4	21.2	26.3	25.7	24.1
Nb	2.5	2.4	3.3	2.6	2.9	2.2	2.6	3.4	2.3
Zr	56.1	49.2	52.6	64.9	102	54.1	96.4	73.8	75.5

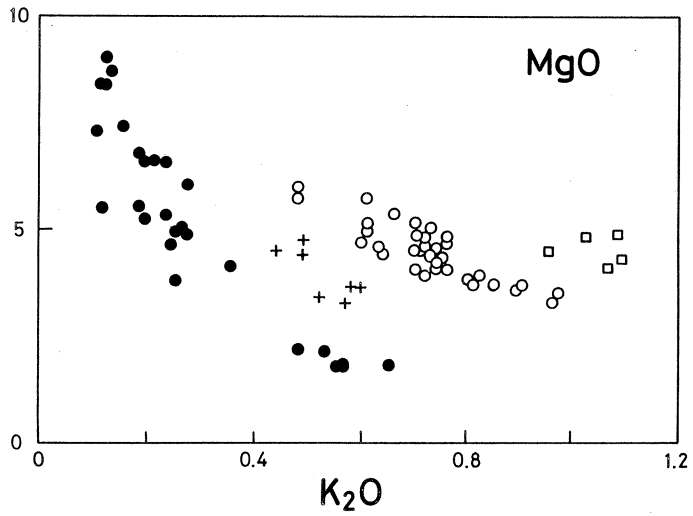
Sm. No. : 第1表に対応。

RS : 岩石グループ。

- 1, カンラン石含有普通輝石斜方輝石玄武岩質安山岩, 船形山第4溶岩。
- 2, 斜方輝石普通輝石安山岩, 花染山第2溶岩。
- 3, 普通輝石斜方輝石安山岩, 北泉ヶ岳第2溶岩。
- 4, 斜方輝石普通輝石安山岩, 泉ヶ岳第2溶岩。
- 5, カンラン石斜方輝石普通輝石安山岩, 前船形山第2溶岩。
- 6, 普通輝石斜方輝石安山岩, 泉ヶ岳第1溶岩。
- 7, カンラン石含有石英斜方輝石普通輝石安山岩, 船形山第3溶岩。
- 8, カンラン石石英含有斜方輝石普通輝石安山岩, 前船形山第2溶岩。
- 9, カンラン石含有斜方輝石普通輝石安山岩, 後白髪山第2溶岩。

## § 5. 船形火山噴出物の主成分化学組成と岩石系列

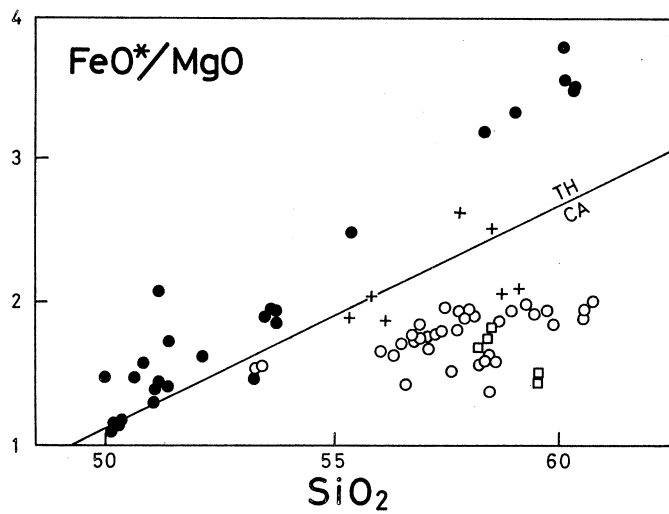
Wada<sup>4)</sup> は本火山噴出物の化学組成を K<sub>2</sub>O-MgO 図上で検討し, 1本のソレアイト系列岩のトレンドと2本のカルクアルカリ系列岩のトレンドの計3つの系列の存在を明らかにしている。今回の分析結果を同様の図(第1図)に点示したところ, ソレアイト系列岩とカルクアルカリ系列岩との間にさらにもう一つの両者の中間的な組成をもった岩石が存在することが明らかになった。この中間的な岩系は SiO<sub>2</sub>-FeO\*/MgO 図(第2図)上では TH 領域と CA 領域の境界線<sup>12)</sup> をまたいで分布している。また, SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O 図(第3図)においてもソレアイト



第1図 船形火山噴出物の $K_2O$ - $MgO$ 図。

重量%

- , THグループ,                   +, Mグループ,
- , CAグループ,                   □, CA\*グループ。

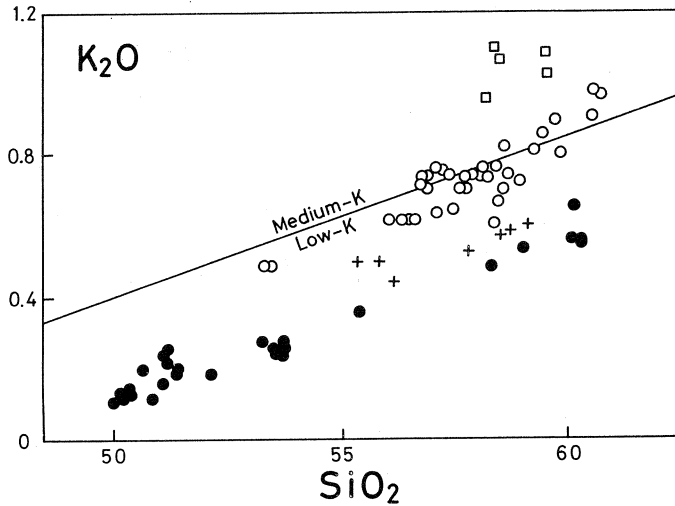


第2図 船形火山噴出物の $SiO_2$ - $FeO^*/MgO$ 図。

重量%

- , THグループ,                   +, Mグループ,
- , CAグループ,                   □, CA\*グループ。





第3図 船形火山噴出物の $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ 図。

重量%

●, THグループ,

+, Mグループ,

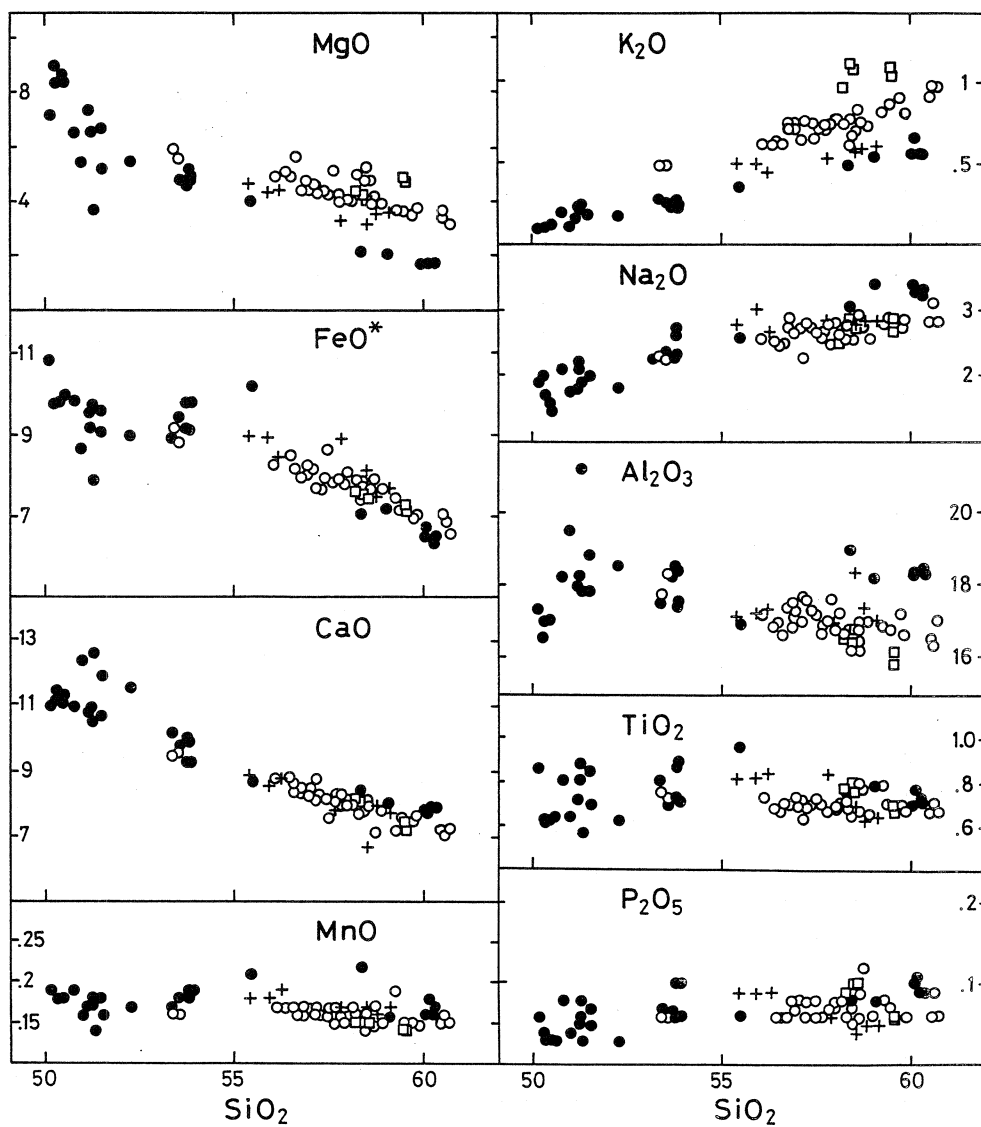
○, CAグループ,

□, CA\*グループ。

系列岩とカルクアルカリ系列岩との中間に点示され、すべてLow-K領域<sup>13)</sup>に点示される。従って、船形火山噴出物は、 $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ 図、 $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ 図上でスムーズな変化経路を描き大部分TH領域に入るソレイト系列岩、ソレイト系列とカルクアルカリ系列との中間的な性格をもった岩石、Low-KとMedium-Kの境界線<sup>13)</sup>上に点示され、すべてCA領域に入る比較的 $\text{K}_2\text{O}$ に乏しいカルクアルカリ系列岩、そして、 $\text{K}_2\text{O}$ に富み、Medium-K領域におちるカルクアルカリ系列岩に4分できる。以下ではこれらをそれぞれTHグループ、Mグループ、CAグループそしてCA\*グループと呼ぶことにする。

## § 6. 異なる岩石グループ間の化学組成差と組成変化経路

$\text{SiO}_2$ の増加に伴う、主成分ならびに微量成分元素組成の変化を第4図ならびに第5図に示す。これらの図においても各グループの岩石が特徴的な組成ならびに組成変化経路を描いていることが分かる。安山岩について、同じ $\text{SiO}_2$ で比べた場合THグループ、Mグループ、CAグループ、CA\*グループへとコンパティブル元素である $\text{MgO}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ そしてインコンパティブル元素である $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Nb}$ ( $\text{Nb}$ についてはCAグループとCA\*グループとの間に差がないが)の両方が増える。このことはTHグループ、Mグループ、CAグル



第4図 船形火山噴出物の主成分化学組成変化。

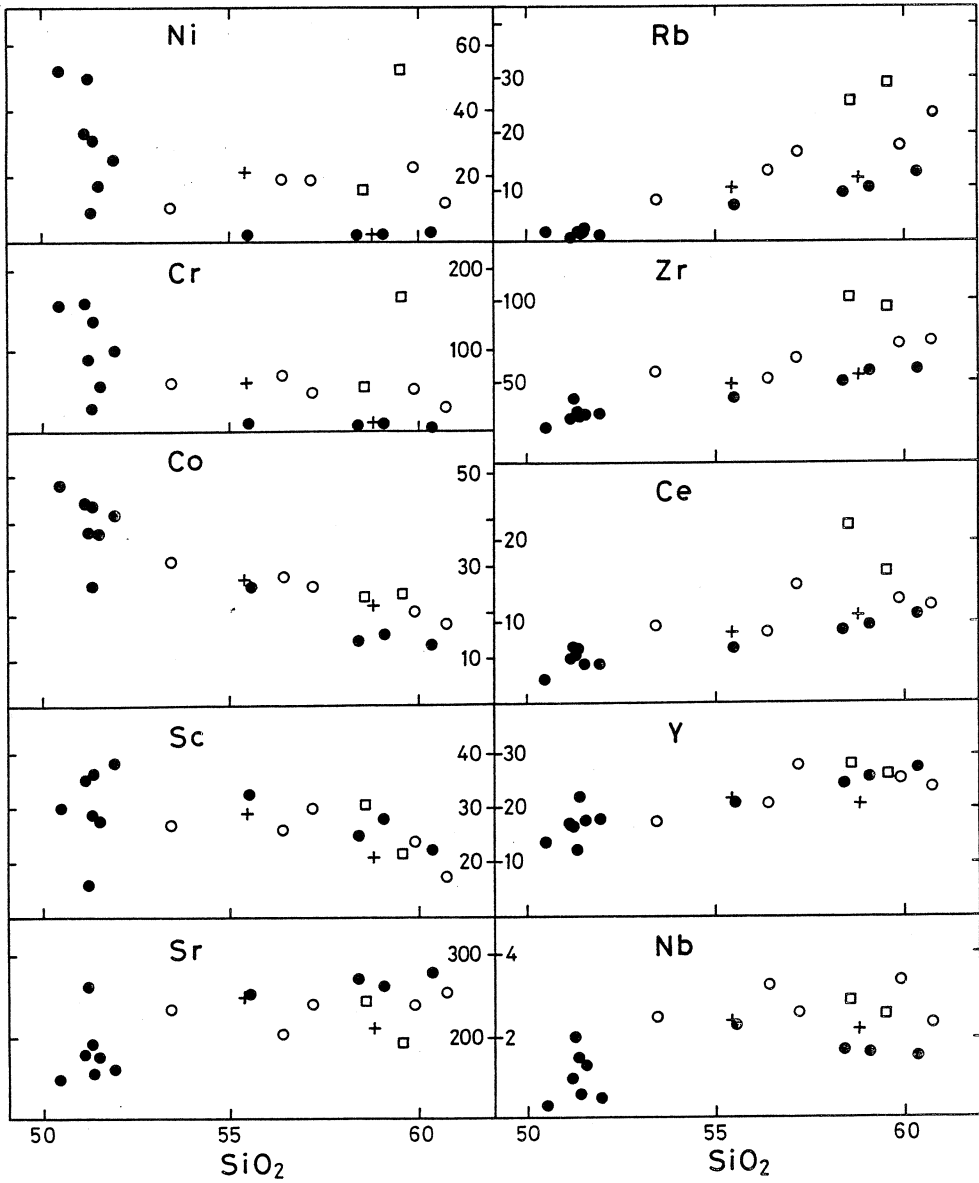
重量%

●, THグループ,  
○, CAグループ,

+, Mグループ,  
□, CA\*グループ。

ープそしてCA\*グループへとよりカルクアルカリ岩に特有の性格が強くなることを示している。

FeO\*はSiO<sub>2</sub> = 56%付近ではCAグループに対して、THグループ、Mグループの方が富ん



第5図 船形火山噴出物の微量成分化学組成変化。

重量%

●, THグループ,      +, Mグループ,  
○, CAグループ,      □, CA\*グループ。

である。CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ScとYについてはグループ間の差が明瞭でなく、ほとんど重なる。

Na<sub>2</sub>OはTHグループあるいはMグループの方がCAグループやCA\*グループよりも高い。

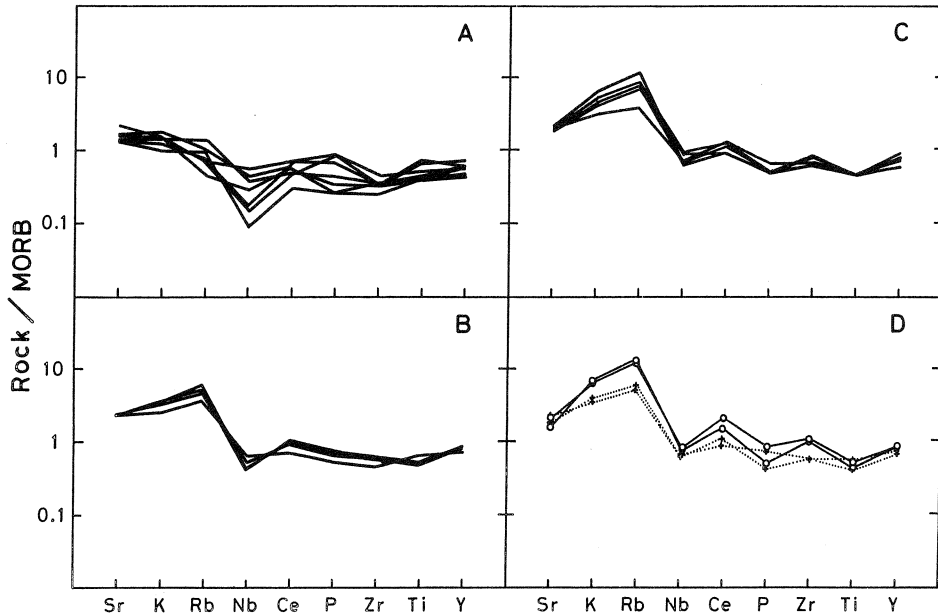
$\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MnO}$  についても同様の傾向が認められる。Sr と  $\text{TiO}_2$  は TH グループの方が他のグループに対して高い傾向が見られるが、その他のグループ間に差は認められない。

これらのハーカー図において興味深いことは、ソレライト系列岩 ( TH グループ ) が示す組成変化経路が一本の単調に変化するトレンドを示さないことである。TH グループが示す組成変化経路は一部の元素については T 字型を呈することがある。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Co}$  や  $\text{Y}$  は玄武岩側では  $\text{SiO}_2$  のわずかな変化に対して、大きく値が変化しており、一方、安山岩側では組成が直線的に変化し、その延長線が玄武岩側での組成変動域の中央を横切っている。 $\text{FeO}^*$  では更に複雑になり、玄武岩側で急激に減少した後、安山岩になってから一旦増加し、そして減少している。 $\text{MnO}$  も  $\text{FeO}^*$  とほとんど同じようなトレンドを示し、 $\text{TiO}_2$  もこれに近い。 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Sr}$  や  $\text{Nb}$  なども玄武岩側において値が大きく変化した後、安山岩側の直線的なトレンドに移り変わっている。TH グループについての安山岩側でのトレンドは  $\text{FeO}^*$ 、 $\text{MnO}$  や  $\text{TiO}_2$  において一旦増加した後減少している以外は他のグループ同様にほとんど直線的に増加あるいは減少している。安山岩における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は TH グループと M グループについては一定あるいは少し増加傾向にあるのに対して、CA グループでは減少傾向を示している。これに対して安山岩中の  $\text{Nb}$  は TH グループでは減少傾向、CA グループではほとんど一定かわずかに増加傾向を示している。安山岩についてのその他の元素の変化傾向には岩石グループ間にほとんど差はない。

船形火山噴出物のうち、TH グループの岩石が示す組成変化経路はこれまでに脊梁火山列のソレライトについて報告されている変化経路とはかなり異なるものである。たとえば、Kawano *et al.*<sup>9)</sup> のまとめによれば、那須北帯のソレライトにおいて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{SiO}_2 = 50\%$  前後で 19% を示し、のち、単調に減少している。一方、 $\text{FeO}^*$  は  $\text{SiO}_2 = 50\%$  前後で 10% 程度であり、これが一旦増加後すぐ減少している。彼等による那須北帯平均組成変化経路は、今回船形火山 TH グループについて得られた経路の一部、すなわち、苦鉄質安山岩から安山岩における変化経路とほぼ一致している。従って、今回得られた経路は、脊梁火山列ソレライトのうちでもより早期のマグマ<sup>2)</sup> における変化経路を示していると思われる。但し、このような早期マグマが示す組成変化経路が苦鉄質安山岩～安山岩質ソレライトが示す変化経路と一連であるかどうかは自明ではない。実際、 $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^* \text{MgO}$  図 ( 第 2 図 ) や  $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$  図 ( 第 3 図 ) において玄武岩質岩は苦鉄質安山岩～安山岩質ソレライトとは別の組成変化トレンドを描いているように見える。このソレライト系列のトレンドについては後に詳しく論じる。

### § 7. 船形火山噴出物のMORBによるインコンパティブル元素規格化パターン

第6図に船形火山噴出物についてのMORB規格化パターンを示す。これらの規格化パターンはその類似性から、大きくTHグループ玄武岩、THグループ安山岩、そしてそれ以外の岩石グループに分けることができる。THグループ安山岩ないしCAグループ安山岩が示すパターンはPearce<sup>14)</sup>のまとめた island arc tholeiites のパターンにほぼ一致し、CA\*グループ安山岩のパターンは island arc tholeiites ないし intra-oceanic arc calc-alkaline rocksのそれに近いものである。それに対してTHグループ玄武岩が示す規格化パターンは島弧の玄武岩の示すパターンとしてはかなりユニークなものである。THグループ玄武岩ではHFS元素、特にNbとZrがMORBに対して非常に枯渇し、一方、LIL元素であるSrとK、ときにRbがそれらに対して規格化値が高く、その点では島弧玄武岩としての特徴は認められる。しかしながら、Pearce<sup>14)</sup>も示しているように典型的な island arc tholeiites ではSr規格化値に対してRbの値は高いのが普通であり、この点に関しては船形火山THグループ玄武岩のインコンパティブル元素組成が示す特徴は東北本州弧に固有のユニークなものである可能性が強い。



第6図 船形火山噴出物のインコンパティブル元素についてのMORB規格化パターン。

- A, THグループ玄武岩,      B, THグループ安山岩,  
 C, CAグループ安山岩,      D, Mグループ安山岩(+ )とCA\*グループ安山岩○。

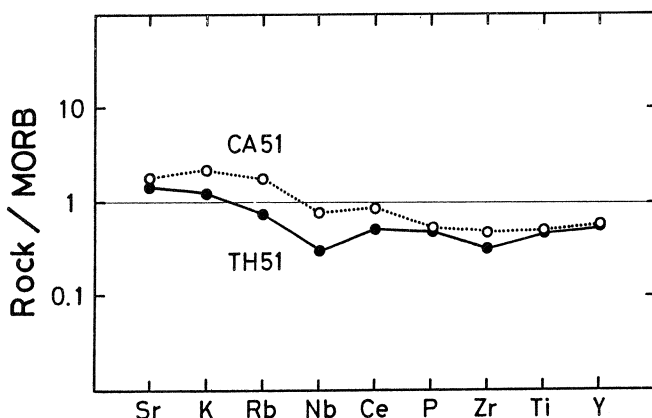
船形火山THグループ玄武岩を他の脊梁火山列火山, 例えば八幡平ソレイト<sup>15)</sup>と比較した場合, Sr/Kに違いが認められる。すなわち, 一部にSr/Kが八幡平ソレイトの値に近いものもあるが, 概してSr/Kが低く, しかもSr含有量そのものも低いのが船形火山ソレイト系列玄武岩の特徴である。

## § 8. ソレイト系列岩とカルクアルカリ系列岩

船形火山噴出物はTHグループ, Mグループ, CAグループ, そしてCA\*グループに4分できる。Wada<sup>3,4)</sup>はMグループを除く船形火山噴出物について詳しい成因論を展開している。彼によれば, THグループに属するソレイト系列岩は玄武岩から安山岩への斑晶鉱物組成の系統的な変化を示しており, マグマ温度の低下に伴う, カンラン石と輝石を主とするシンプルな分別結晶作用によって形成されたものである。一方, CAならびにCA\*グループに属するカルクアルカリ系列岩は, 組成変化図から判断してソレイトマグマの一連の結晶分化作用によって形成できず, かんらん石と石英が共存する非平衡な斑晶組み合わせ, 斜長石と輝石の逆累帯構造, 斜長石内核の広い組成範囲, 玄武岩質と流紋岩質ガラス包有物の共存等から, 苦鉄質マグマと珪長質マグマの混合によって形成されたものであると結論している。そして混合前の苦鉄質端成分マグマとしては, 混合線の延長にあるソレイト系列玄武岩であり, 一方, 珪長質側端成分マグマの化学組成は, CAグループについては $\text{SiO}_2 = 64\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 1.1\%$ の珪長質安山岩, CA\*グループについては $\text{SiO}_2 = 66\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 1.8\%$ のデイサイトであるとしている。彼によれば, このデイサイト質端成分マグマは, Sr同位体比から, ソレイトマグマの結晶分別作用によって形成されたものではない。また, CAグループの岩石は安達太良火山<sup>16)</sup>の場合と同様にTHグループの岩石と比較して, より低いSr同位体比をもっており, 珪長質安山岩質端成分もTHグループの分化物と考えることは困難である。

Wada<sup>3)</sup>はまた, 地質温度計と実験岩石学的データから, カルクアルカリマグマは約 $950^\circ\text{C}$ の一定温度と $\text{H}_2\text{O}$ 量 $2.0 \sim 3.8 \text{ wt.}\%$ の条件下で, ソレイトマグマは $1180 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度と $0.5 \sim 1.6 \text{ wt.}\%$ の $\text{H}_2\text{O}$ 量のもとで形成されたとし, これからソレイト質系列の本源マグマがほとんど無水の条件下で形成されたと結論している。

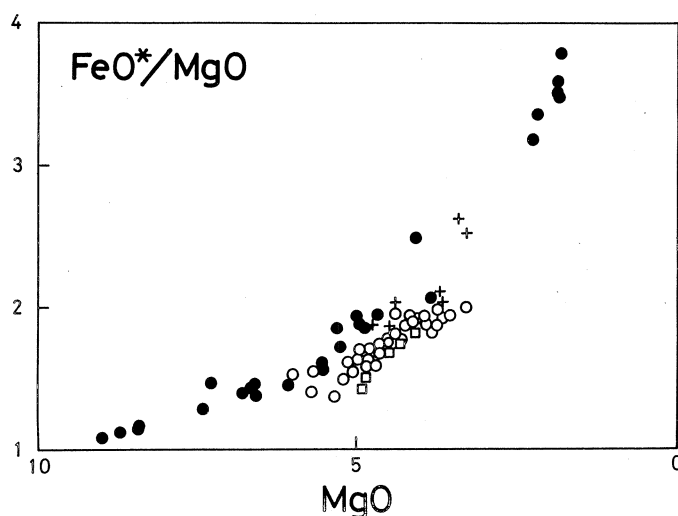
今回の分析結果でも, カルクアルカリ安山岩, 特にCAグループの組成変化経路は $\text{FeO}^*$ でわずかに湾曲が認められることを除くと微量元素も含めて非常に直線性の良いトレンドを描いており, カルクアルカリ系列岩の端成分マグマ混合説と矛盾しない。しかしながら, 今回の分析結果は, Wada<sup>3,4)</sup>が主張している苦鉄質端成分マグマがTHグループの玄武岩であるという



第7図 SiO<sub>2</sub> = 51.00%におけるソレイト系列岩 (TH51) とカルクアルカリ系列岩 (CA51) のMORB規格化パターン。

説を支持しない。彼はその主張の根拠の一つにカルクアルカリ安山岩の全岩組成が描くマグマ混合線の苦鉄質側がTHグループ玄武岩のトレンドを切ることを挙げている。確かにMgO, FeO\*, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>そしてMnOといった主成分元素については明らかにCAグループ安山岩のトレンドがTHグループ玄武岩のトレンドを切っている。それに対してCaOのトレンドはTHグループ玄武岩の組成範囲より低い位置に延び、K<sub>2</sub>Oでは逆に高い位置に延びている。K<sub>2</sub>Oと同様の傾向はZrやNbでも認められる。すなわち、マグマ混合により形成された可能性が大きいCAグループ安山岩の苦鉄質端成分マグマはTHグループ玄武岩とは異なる組成をもつ。

多くの主成分元素から推定されるCAグループのトレンドの延長線とTHグループのトレンドとが交差するとされる位置はSiO<sub>2</sub> = 51%前後の組成である。そこでの組成差を比較するために、THグループ、CAグループそれぞれについて、SiO<sub>2</sub> = 51%における平均組成を計算した。THグループについては各元素についてのトレンドに曲線を当てはめてSiO<sub>2</sub> = 51%における値を求めた<sup>15)</sup>。一方、CAグループについてはそのトレンドが直線であるとして直線回帰し、同様にSiO<sub>2</sub> = 51%における値を求めた。その結果を用いて、両者についてMORB規格化パターンを描いたのが第7図である。既に述べたようにTHグループ玄武岩ではHFS元素、特にNbとZrがMORBに対して非常に枯渇し、一方、LIL元素であるSrとKがそれらに対して規格化値が高いが、その特徴がSiO<sub>2</sub> = 51%におけるTHグループ平均値にもよく表れている。これに対してCAグループ玄武岩のパターンはHFS元素がMORBより低く、LIL元素がMORBより富む通常の島弧型火山岩のパターンを示している。このことからCAグル



第 8 図 船形火山噴出物の MgO-FeO\*/MgO 図。  
重量%

●, THグループ,	+, Mグループ,
○, CAグループ,	□, CA*グループ.

ープを形成したと推定されている苦鉄質端成分マグマは THグループの組成とは異なるものであることがわかる。その MORB 規格化パターンはむしろ CAグループそのものあるいは Mグループのパターンに近い。今回の分析結果はソレアイト系列岩 (THグループ) とカルクアルカリ系列岩 (CAグループ) とがそれぞれ異なる初生マグマから独立に形成されたものであることを示唆している。Wada<sup>4)</sup> によると THグループと CAグループとの間には Sr 同位体比に差があり、THグループの方が CAグループより高い値を示している。また、CA\*グループはこれらのいずれよりも高い比をもっている。したがって、少なくとも THグループ、CAグループそして CA\*グループはそれぞれ Sr 同位体組成に関して少しずつ値の異なる始源物質から生じた独立した初生マグマに由来する可能性が最も大きい。CAグループや CA\*グループが示すマグマ混合はそのような独立した初生マグマからの “internal” magma mixing<sup>17)</sup> の結果であろう。

Masuda and Aoki<sup>18)</sup> は那須帯のソレアイト系列ならびにカルクアルカリ系列の初生マグマは同じかんらん岩質上部マントル物質の異なる部分熔融の産物であると論じている。中川<sup>9)</sup> はマントルメタゾマテイズムの影響を受けない主成分元素を用いた MgO-FeO\*/MgO 図上で初生マグマの部分熔融度を識別できることを示し、これを用いて脊梁火山列の火山岩の方が背弧側の火山岩に比べて部分熔融度が高いと結論している。船形火山噴出物について作成した MgO-FeO\*/MgO 図を第 8 図に示す。船形火山噴出物のうち、苦鉄質安山岩～安山岩ではそ



の晶出相の組み合わせならびに量比は互いに似通っており<sup>3)</sup>、各岩石グループ間の同じFeO\*/MgO値におけるMgO量の違いは初生マグマにおけるMgO量の差を反映していると考えてよい。そしてこの初生マグマにおけるMgO量の違いは各岩石グループ間の部分熔融度の差に対応している<sup>19)</sup>。したがって、船形火山噴出物についてはCA\*グループ、CAグループ、MグループそしてTHグループの順に初生マグマの部分熔融度が増加していることが推定される。各グループについての部分熔融度の大小とそのSr同位体比の大小との間に相関はない。

### § 9. ソレイト系列岩の組成変化経路について

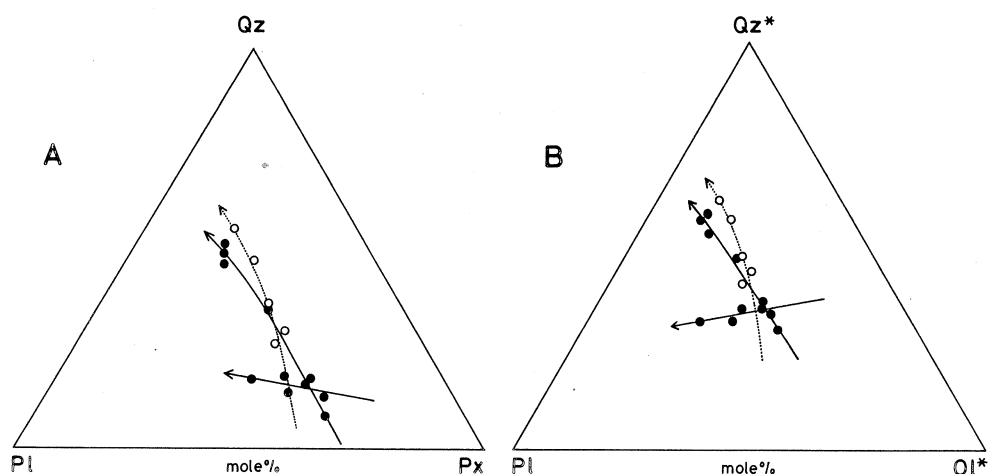
これまでの脊梁火山列の火山岩についての研究の多くはソレイト系列岩が、ソレイト玄武岩質マグマからの一連の分別結晶作用によって導きうることを指摘している。その根拠の一つとして、個々の火山体を構成するソレイト系列岩の全岩化学組成が連続的に変化する一本のトレンドを形成していることがしばしば挙げられる。ただし、ソレイト系列岩に認められるそのような単調なトレンドが必ずしも現在それらの岩石中に認められる斑晶鉱物の組み合わせと量比で十分説明できる訳ではない。

富樫<sup>20)</sup>は恐山火山噴出物が作る全岩組成変化経路はソレイト岩系苦鉄質安山岩からの斜長石、カンラン石、斜方輝石、単斜輝石そして磁鉄鉱斑晶を結晶分別することにより説明できることを示している。藤縄ら<sup>16)</sup>も安達太良火山の低アルカリソレイト系列に属する岩石が示す主成分および微量元素の組成変化経路がSiO<sub>2</sub> = 52%のソレイトから斜長石、斜方輝石、普通輝石、鉄鉱そして少量のカンラン石からなる斑晶鉱物が結晶分別することにより説明できるとしている。石川ら<sup>21)</sup>も示しているようにソレイト系列の苦鉄質安山岩から同安山岩への組成変化経路は多くの場合、斑晶鉱物である斜長石、斜方輝石、普通輝石そして少量のカンラン石や鉄鉱の結晶分別により基本的には説明可能であるが、玄武岩については少し事情が異なる。

すなわち、しばしば一連の結晶分別作用が主張されるソレイト系列のうち、玄武岩質岩での結晶分化作用については必ずしもその内容が十分明確になっている訳ではない。青木<sup>2)</sup>はソレイトマグマの分化の早期を示す玄武岩が船形火山黒鼻山に産することを報告し、その斑晶組み合わせに斜長石、カンラン石、古銅輝石、ピジョン輝石の場合とこれに普通輝石が加わるタイプがあることを明らかにした。藤縄<sup>22)</sup>はそれらを用いて鉱物の化学組成および鉱物相互間の組織上の特徴を検討し、ソレイト中での結晶過程は、最初、斜長石+かんらん石+古銅輝石+ピジョン輝石が液と共存しており、その後これらに普通輝石が加わったと結論している。

石川ら<sup>21)</sup> は、岩手火山のソレイト系列玄武岩ないし苦鉄質安山岩が示す組成変化経路は、主に斜長石、カンラン石とときに斜方輝石からなる既存斑晶の分別では説明できず、おそらく、地下深所での斜長石、カンラン石と普通輝石を主とした分別結晶作用により、一連のトレンドが生じた可能性があるとした。また、佐々木ら<sup>23)</sup> は北八甲田火山ソレイト系列岩が示す変化経路は基本的には斑晶鉱物であるカンラン石あるいはカンラン石+斜長石の分別により説明できるが、計算上得られる分別相の組み合わせや量比は実際にみられる斑晶モードと一致せず、斜長石に富んだ斑晶と石基が作るトレンドは全岩組成変化トレンドと著しく斜交することを指摘している。中川<sup>24)</sup> は秋田駒ヶ岳火山のソレイト質玄武岩が $Ol, Ol + Cpx, Ol + Opx$  そして $Ol + Cpx + Opx$  の4通りの苦鉄質斑晶組み合わせをもつことを指摘し、各玄武岩質岩の微量元素組成上の特徴から、 $Cpx + Ol$  玄武岩は地下での $Cpx$ の分別を受けず地表に到達したのに対して、 $Ol, Opx + Ol$  玄武岩は既に地下深所で $Ol, Cpx$ の分別を受け、それが地表近くで $Ol \rightarrow Ol + Opx$ の晶出を行ったと結論している。

既に述べたように今回の分析結果は船形火山ソレイトが示す組成変化経路が一連の単調なものではないことを示している。 $Al_2O_3$ に見られるように、玄武岩側でみられる $SiO_2$ の増加に伴い急激に $Al_2O_3$ が増加するトレンドは苦鉄質安山岩から安山岩が示す $SiO_2$ の増加にもかかわらずほとんど $Al_2O_3$ が変化しないトレンドと交差している。 $FeO^*$ については玄武岩側で $SiO_2$ の増加と共に減少し、その後、苦鉄質安山岩で一旦増加した後、安山岩に至って再び



第9図 船形火山噴出物のノルム鉱物組成の変化経路。

●, THグループ, ○, CAグループ。

減少している。船形火山噴出物中にはほとんど含水鉱物は含まれない。そこで、このような全岩組成における複雑な組成変化経路の持つ意味を検討するためにノルム鉱物三角図を作成し検討した。その一例を第9図に示す。図中にはTHグループとCAグループについての推定される組成変化トレンドを示してある。THグループ安山岩とCAグループ安山岩が示すトレンドは斜長石+斜方輝石+普通輝石+カンラン石の分別を示唆しており、互いに少し交差するトレンドを描いている。分別鉱物中の苦鉄質鉱物に対する斜長石の量比はTHグループよりもCAグループで大きく、両者の分別時において、後者の方が前者よりも斜長石に対する苦鉄質鉱物の領域が広い。これはCAグループの方が分化時にH<sub>2</sub>Oに富んでいたとする説<sup>3)</sup>と調和的である。

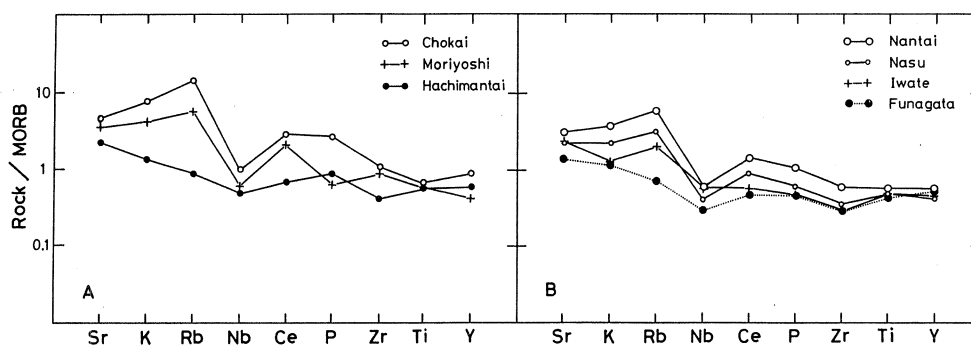
THグループ玄武岩のトレンドは安山岩類のトレンドに大きく斜交し、斜長石の分別が非常に弱い傾向を示す。Fo-Qz-An系の相平衡図<sup>25)</sup>から判断してこのTHグループ玄武岩が示すトレンドはカンラン石とピジョン輝石ないし斜方輝石が共存する包晶反応線に相当すると考えられる。すなわち、船形火山THグループの岩石は玄武岩質岩ではカンラン石+斜方輝石+ピジョン輝石が主に分別し、安山岩では斜長石+斜方輝石+普通輝石が主に分別したと推定される。もちろん、玄武岩の中にもカンラン石+斜長石+斜方輝石+(ピジョン輝石)+普通輝石の分別をしたものがあるであろう<sup>22)</sup>。

船形火山THグループ玄武岩を特徴づけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加するトレンドは斜長石に乏しい主にカンラン石+斜方輝石+ピジョン輝石からなる分別作用の結果である。THグループ玄武岩は主として黒鼻山に産する。黒鼻山溶岩の特徴はほかのTHグループ岩(1120℃~1000℃)に対してより高温である(1180℃)ことである<sup>3)</sup>。このマグマが相対的に高温であったことがピジョン輝石を含み、斜長石が分別しない独特のトレンドを形成した要因の一つであろう。中川・青木<sup>26)</sup>は斑晶斜長石の晶出がカンラン石のそれに対して遅れる理由として、マグマの化学組成差、H<sub>2</sub>Oの関与<sup>27)</sup>、そして晶出時の圧力差<sup>28)</sup>の3つの要因を挙げている。船形火山THグループ玄武岩に見られる斜長石晶出のおくれをH<sub>2</sub>Oの関与で説明することは難しい<sup>3)</sup>。また、THグループが示す2本のトレンドは玄武岩質岩で交差しており、これらが初生的には似たような玄武岩に起因することを示唆している。従って、斜長石晶出のおくれを説明するためには両トレンドを構成するマグマの分別時の圧力、すなわち、分化が行われた深さに差があったと考える必要がある。すなわち、7kb<sup>23)</sup>をこえる地下深部では斜長石の晶出がカンラン石に対して遅れ、THグループ玄武岩に見られるようなトレンドが形成され得る。それに対して同じマグマが7kb以下の地下浅所にもたらされ、そこで結晶作用が起こると、温度の低下も同時

に起こり、結果として斜長石の晶出と普通輝石の晶出が加わると考えられる。そのように同じマグマが異なる深さで結晶作用を行なうことによってTHグループが示すような交差したトレンドを生じ得る。THグループ玄武岩中に比較的多量の斜長石斑晶が見られたり、そのモードが全岩組成の $Al_2O_3$ 量と明瞭な相関を示さないのは斜長石斑晶の晶出がマグマの分別結晶作用後の上昇中になされたためか、あるいはそうして生じた斜長石斑晶の分別が他の苦鉄質鉱物に比べて効果的になされなかったためかもしれない。

### § 10. ソレイト系列玄武岩に見られる規格化パターンの多様性

中川ら<sup>29)</sup>は東北日本弧において玄武岩質岩のMORB規格化パターンを作成し、微量元素組成のラテラル・バリエーションを検討した。それによれば、東北本州弧に産する玄武岩は海溝に近いほどKとRbよりもSrに、背弧側ほどSrに対してKとRbに富む。このことは第10図Aによく示されている。この図は、各火山からの分析データに基づいて元素毎に曲線のあては



第10図 SiO<sub>2</sub> = 51.00%における東北日本弧玄武岩類についてのインコンパティブル元素MORB規格化パターン。

めを行い、得られた式から計算したSiO<sub>2</sub> = 51.00における値<sup>30)</sup>を用いて作成したMORB規格化パターンである。脊梁火山列に属する八幡平火山ソレイト<sup>15)</sup>はRbの規格化値に対して、KならびにSrの値が大きい。それに対して、背弧側の森吉火山列の森吉火山<sup>30)</sup>そして鳥海火山列の鳥海火山<sup>31)</sup>へとSrの規格化値に対するKとRbの値が増加してゆく。船形火山のソレイトは他の脊梁火山列のソレイトに比較してSrが低いにもかかわらず八幡平火山に見られた規格化パターン上の特徴はやはり認められ、Rbに対してK、Srへと規格化値が増えている。また、船形火山のソレイトは脊梁火山列に属する他の火山のソレイトに比べても最もこれらのインコンパティブル元素に乏しいことがわかる。最近、東北日本弧の各地の火山につ

いて微量元素組成が明らかになってきた<sup>32, 33)</sup>。それらによればこれまで比較的均質であると想像されていたソレライト系列玄武岩のインコンパティブル元素組成にかなりの変化があることが明らかになってきた。その一例を第10図Bに示した。ここに示された火山はいずれも那須帯に属する火山である。図から明らかなように東北日本弧のなかでも比較的南に位置する火山では火山フロント寄りの火山のソレライト系列玄武岩であるにもかかわらずSr規格化値に対してK, Rbの値が高い傾向が認められる。そのパターンは鳥海火山のものほとんど相似であり、両者を区別できない。また、船形火山より北に位置する岩手火山のソレライト系列玄武岩<sup>21)</sup>においてもKに対するRbの富化が認められ、規格化パターンの多様性は必ずしも地理的位置のみに対応している訳ではない。このような脊梁火山列におけるソレライト系列玄武岩にみられるインコンパティブル元素組成の多様性は中川ら<sup>29)</sup>が述べているマグマ発生の深さの変化に対応した脱水反応の違いに基づく組成の多様性とは考えにくく、脊梁火山列に沿った方向での始源マンツルの組成不均質といった別のモデルを必要とするかもしれない。脊梁火山列からの火山岩に見られるSrやNd同位体組成の多様性<sup>34, 35)</sup>はそのようなモデルと矛盾しない。

## § 11. さいごに

船形火山噴出物が示す化学組成は、その活動とともにおおまかには、最初に黒鼻山を構成する低カリウムでしかもSr規格化値に相対的に富んだソレライト質玄武岩(THグループ), Sr規格化値に対してK, Rbがすこし富化したソレライト質安山岩(THグループ)ないしTHとCAの中間型のMグループ安山岩,  $K_2O$ に比較的乏しいカルクアルカリ安山岩(CAグループ)ないしMedium-Kカルクアルカリ系列岩(CA\*グループ)へと変化している。このような、活動とともに全体として $SiO_2$ で規格化した $K_2O$ などのインコンパティブル元素含有量が増加する傾向は脊梁火山列の他のいくつかの火山についても指摘されている<sup>8, 36)</sup>。すでに指摘してきたように噴出物組成の時代的変遷は初生マグマ発生時の部分熔融度の低下, マグマ温度の低下, マグマ分化深度の上昇に対応している。これらの変化はマグマ生成の場での主に部分熔融温度の低下に伴うマグマ活動度の低下と, 生成の場と連結したマグマ分化の場であるマグマ溜りの上昇が時間と共に進行した結果であると考えられる。各グループ間に見られるSr同位体比の違い<sup>4)</sup>は部分熔融温度の低下に伴い, 熔融位置がSr同位体比に関して多少不均質なマンツル中を移動した結果であろう。異なる岩系間にみられるインコンパティブル元素についてのMORB規格化パターンの違いも部分熔融度の差とともにマンツル内での組成不均質の影響をも受けている可能性がある。そのようなマンツルあるいは地殻内過程は脊梁火山

列の構造発達史と密接に関連していると想像されるが、これは今後解明すべき重要な問題の一つである。

本研究にあたり、東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊本和義博士ならびにライナックマシニンググループの皆様、東北大学サイクロトロンRIセンターの中村尚司教授、山寺亮博士、そして宮田孝元氏をはじめとする職員の方々には試料の放射化および測定にあたって御世話になった。東北大学岩石鉱物鉱床学教室の大沼晃助教授、藤巻宏和博士には諸般にわたって御助力頂き、同掛川武氏、大場司氏には貴重な資料の提供と有益な議論をして頂いた。なお、本研究の一部に文部省科学研究費補助金（Nos. 61113003, 62103003）を使用した。以上の方々、ならびに当局に深謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義: 岩鉱 **81** (1986) 471.
- 2) 青木謙一郎: 岩鉱 **45** (1961) 54.
- 3) K. Wada: J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **76** (1981) 215.
- 4) K. Wada: J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **80** (1985) 467.
- 5) 小倉 勉: 震予報 **93** (1921) 1.
- 6) 西村嘉助, 宮城豊彦: 県立自然公園船形連峰学術調査報告 (宮城県, 1976) p. 2.
- 7) 掛川 武: (1987) 準備中
- 8) 今田 正, 高岡宣雄, 大場与志男: 日本地質学会見学旅行案内書 (1986) p. 16.
- 9) Y. Kawano, K. Yagi and K. Aoki: Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **7** (1961) 1.
- 10) Y. Masuda and K. Aoki: Earth Planet. Sci. Lett. **39** (1978) 298.
- 11) Y. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki: J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **81** (1986) 406.
- 12) A. Miyashiro: Am. Jour. Sci. **274** (1974) 321.
- 13) J. B. Gill: Geochim. Cosmochim. Acta **42** (1978) 709.
- 14) J. A. Pearce: *Continental basalts and mantle xenoliths*. eds. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry (Shiva, 1983) p.230.
- 15) 吉田武義, 渡部 均, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **16** (1983) 309.

- 16) 藤縄明彦, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 356.
- 17) M. Sakuyama : J. Petrol. **22** (1981) 553.
- 18) Y. Masuda and K. Aoki : Earth Planet. Sci. Lett. **44** (1979) 139.
- 19) 中川光弘 : 火山 第2集 **30** (1985) 315.
- 20) 富樫茂子 : 岩鉱 **72** (1977) 45.
- 21) 石川賢一, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 330.
- 22) 藤縄明彦 : 岩鉱 **77** (1982) 419.
- 23) 佐々木寧仁, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **18** (1985) 175.
- 24) 中川光弘 : 火山 第2集 **30** (1985) 322.
- 25) O. Andersen : Am. J. Sci. **39** (1915) 407.
- 26) 中川光弘, 青木謙一郎: 岩鉱 **80** (1985) 136.
- 27) H. S. Yoder and C. E. Tilley : J. Petrol. **3** (1962) 342.
- 28) D. C. Presnall, S. A. Dixon, T. H. O'Donnell, N. L. Brenner, R. L. Schrock, and D. W. Dycus : Contrib. Mineral. Petrol. **66** (1978) 203.
- 29) 中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義 : 岩鉱 **81** (1986) 146.
- 30) T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **16** (1984) 1.
- 31) 林信太郎, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 382.
- 32) 佐々木実, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **19** (1986) 307.
- 33) 伴 雅雄, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **20** (1987) 165.
- 34) 富樫茂子, 田中 剛, 倉沢 一, 吉田武義, 石川賢一, 藤縄明彦: 日本火山学会1986年度秋季大会講演要旨 (1986) p. 21.
- 35) K. Notsu : J. Volcanol. Geotherm. Res. **18** (1983) 531.
- 36) 大槻憲四郎, 斎藤常正, 吉田武義: 島弧横断ルート, No.24, 北村信編「新生代東北本州弧地質資料集」(宝文堂) 24- 1.

## 東北日本，蔵王火山噴出物の地球化学的研究

金沢大，理学部地学\*

酒寄淳史・吉田武義\*・青木謙一郎\*

### § 1. はじめに

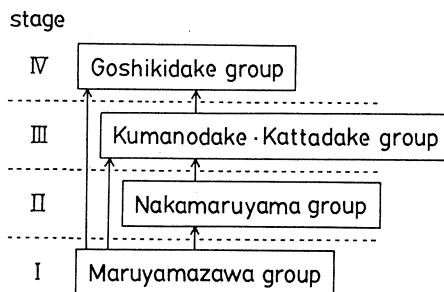
東北本州弧において，カルクアルカリ系列岩が他の系列の火山岩と密接に伴って噴出していることは古くから知られた事実である<sup>1)</sup>。特に，脊梁火山列では共存する両系列の間に明瞭な化学組成の差が存在しており<sup>2)</sup>，様々な両系列の成因関係が論じられている。

蔵王火山は脊梁火山列<sup>3)</sup>に属する第四紀複成火山であり，低アルカリソレライト系列とカルクアルカリ系列の両火山岩より構成されている<sup>4)</sup>。酒寄は本火山の地質調査を行ない，両系列の地質学的関係を明らかにした<sup>5)</sup>。また，今回の調査でカルクアルカリ系列の玄武岩も採取でき，同系列の組成変化をよりマフィックな部分まで観察することが可能になった。本報告では，代表的な試料の全岩主成分および微量成分化学組成を示し，両系列岩の地球化学的特徴を明らかにする。さらに，その結果に基づき両系列の成因関係について考察する。

### § 2. 地質概説

蔵王火山は，ほぼ南北に配列した複数の成層火山より成る蔵王連峰のほぼ中央部に位置している。本火山の基盤は先第三紀のカコウ岩類および第三紀の火山岩類，堆積岩類である。本地域北西および南部では基盤高度が約1,500 mに達する。この様に基盤の高まりの上に本火山は活動しており，その噴出物の推定体積は7 km<sup>3</sup>程度である。

本火山体主要部の形成史は4つの活動時期に分けられる(第1図)。第一期の丸山沢グループは玄武岩および安山岩質の火砕岩より成る。第二期の中丸山グループは安山岩質で，火砕岩に比べ溶岩が卓越している。今田らによって報告されたK-Ar年代<sup>6)</sup>によれば，丸山沢グループの岩石は約0.7Ma，中丸山グループのものは約0.3Maを示し，両活動時期にかなりの時間間隙があったと考えられる。第三



第1図 Simplified block diagram showing the development history of Zao volcano.



期は2つの噴出中心をもち、各々、熊野岳や刈田岳を形成した時期である。構成物質は大部分が安山岩質の溶岩であるが、少量ながら玄武岩も認められる。その後、カルデラが形成され、主に安山岩質の火砕岩を噴出する活動が起こった。これが第四期であり、カルデラ内に五色岳を形成した。また、第二期と第三期の噴出物をあわせると本火山体の体積の約90%を占め、本火山の構成物質は溶岩が主体であるといえる。

### § 3. 岩石記載

今回分析した試料の岩石記載表を第1表に示した。斑晶は25%前後含まれ、大部分の岩石において斜長石、シソ輝石、普通輝石、磁鉄鈹斑晶が認められる。第一期の玄武岩には磁鉄鈹斑晶は含まれず、カンラン石斑晶のみみられる。また、普通輝石斑晶を欠いているものもある。第二期噴出物でSiO<sub>2</sub>量が60%以上のものには石英が斑晶として出現する。第三期のすべての安山岩、玄武岩にはカンラン石斑晶が含まれる。また、刈田岳を構成する安山岩は石英斑晶を含

第1表 Phenocryst modes (vol.%) of the rocks from Zao volcano.

Stage	No.	Sp. No.	SiO <sub>2</sub> %	Pl	Hy	Au	Mt	Ol	Qz	Gm	RS	
IV	l	21	SA-01	54.70	21.8	3.6	1.6	0.5	0.2	-	72.3	H
	l	20	SA-36	55.99	22.8	6.3	0.1	tr	0.1	-	70.7	H
	p	19	SA-34	55.81	21.3	6.3	0.6	0.2	-	-	71.6	
	p	18	SA-23	53.80	21.7	6.8	3.1	0.2	-	-	68.2	
III	l	17	SA-33	51.36	16.5	4.4	1.3	0.2	3.8	-	73.8	H
	l	16	SA-04	57.64	24.6	2.7	2.5	0.5	0.2	0.1	69.4	H
	l	15	SA-09	59.58	19.9	3.4	1.8	0.5	0.2	0.4	73.8	H
	l	14	SA-10	56.39	19.9	4.6	2.4	0.7	0.8	0.2	71.4	H
	l	13	SA-39	55.13	19.1	3.4	2.3	0.3	0.5	tr	74.4	H
	l	12	Z-2	61.05	20.0	3.1	2.3	0.7	0.1	0.8	73.0	H
	p	11	SA-32	53.71	15.3	2.9	2.6	0.2	0.6	-	78.4	H
	l	10	SA-14	58.82	18.8	4.0	3.4	0.5	tr	-	73.3	H
	l	9	SA-16	56.50	16.8	4.7	2.8	0.7	0.1	-	74.9	H
l	8	SA-27	55.26	18.2	2.9	3.8	0.5	0.9	-	73.7	H	
II	l	7	SA-03	56.83	17.9	1.5	1.0	0.3	-	-	79.3	H
	l	6	SA-40	53.56	11.2	1.3	0.3	tr	-	-	87.2	P
	l	5	SA-51	63.38	30.3	3.2	1.2	1.0	-	2.0	62.3	H
	l	4	SA-25	61.73	16.2	1.0	0.6	0.4	-	2.0	79.8	H
I	d	3	SA-35	54.44	15.7	1.9	2.6	tr	-	-	79.7	P
	p	2	SA-42	51.89	20.3	1.9	0.1	-	0.4	-	77.3	
	p	1	SA-43	51.51	16.9	0.2	-	-	0.9	-	82.0	P

Pl : Plagioclase

Mt : Magnetite

Gm : Groundmass

l : Lava

Hy : Hypersthene

Ol : Olivine

RS : Rock series

p : Pyroclastics

Au : Augite

Qz : Quartz

tr : trace

d : Dike

み、熊野岳構成岩石には石英斑晶が見られないという傾向がある。第四期の安山岩にもカンラン石斑晶を含むものがある。

本火山噴出物にはビジョン輝石質岩系（Pシリーズ）とハイパーシン質岩系（Hシリーズ）の両岩系が認められる。第一期のものがPシリーズに属するのに対し、第二、第三、第四期の噴出物はHシリーズに属する（ただし、No.6のみPシリーズに属する）。第1表で岩石系列（RS）が空欄の部分は、試料の石基がガラス質で岩系の判定が不可能だったことを示す。

## § 4. 全岩化学組成

### 4.1 分析方法と分析結果

蔵王火山噴出物の47試料について主成分酸化物の分析を行なった。今回、この内の21試料について微量成分元素を定量した。FeOは過マンガン酸カリ滴定法、 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ は炎光光度法、 $\text{H}_2\text{O}$ ±については重量法を用い、その他の酸化物は蛍光X線法により分析した。13の微量成分元素について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の加速電子を用いて光量子放射化分析法により定量した<sup>7)</sup>。微量成分の分析結果を主成分酸化物とともに、第2表に示した。

### 4.2 主成分酸化物

本火山噴出物は $\text{SiO}_2$ 量が51～64%の組成範囲に入る。第一期構成岩石は $\text{SiO}_2$ 量が55%以下のマフィックな組成を有すのに対し、第二期は53～64%のよりフェルシクな岩石によって構成される。第三期構成岩石は $\text{SiO}_2$ 量が51～62%、第四期の岩石は53～56%の組成範囲を示す。

本火山噴出物は活動時期によって、各々異なる組成変化曲線を描く。これらの組成変化経路の違いは、 $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ 図（第2図）、 $\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}^t/\text{MgO}$ 図（第3図）、AFM図や $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ 図上で明瞭に表現できる。第2図に示された様に、第一期噴出物は本火山岩中最も $\text{K}_2\text{O}$ 量が少なく、第二期、第三期と活動時期が新しくなるにつれて $\text{SiO}_2$ に対する $\text{K}_2\text{O}$ 量が増加する。そして、第四期では再び $\text{SiO}_2$ に対する $\text{K}_2\text{O}$ 量がわずかながら減少する。Ewart<sup>8)</sup>の定義に従えば、第一期噴出物のみが低カリウム系列に属し、その他はすべてカルクアルカリ系列に分類される。また、第3図のMiyashiro<sup>9)</sup>の定義によれば、第一期噴出物はソレアイト系列（TH）、第三期のものはすべてカルクアルカリ系列（CA）に属する。第二期噴出物の大部分はCAに属するが、一部TH的な性質を有するものもある。第四期噴出物はCAとTHの境界線上に点示される。 $\text{SiO}_2$ に対する $\text{K}_2\text{O}$ 量と $\text{FeO}^t/\text{MgO}$ 比との間に正の相関関係があることはすでに

第2表 Bulk chemical compositions

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sp. No.	SA-43	SA-42	SA-35	SA-25	SA-51	SA-40	SA-03	SA-27	SA-16	SA-14
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	51.51	51.89	54.44	61.73	63.38	53.56	56.83	55.26	56.50	58.82
TiO <sub>2</sub>	0.80	0.78	0.81	0.64	0.59	1.01	0.84	0.83	0.82	0.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.59	19.85	17.77	16.23	16.40	17.78	16.57	17.20	16.61	16.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.44	6.57	3.91	3.60	3.79	4.18	3.44	3.49	4.20	3.63
FeO	6.87	2.55	5.79	3.01	2.32	5.42	5.19	5.04	4.84	4.60
MnO	0.19	0.16	0.18	0.17	0.13	0.19	0.16	0.15	0.15	0.14
MgO	5.84	4.18	3.85	2.78	2.16	4.51	4.26	5.09	4.39	3.78
CaO	9.31	8.99	8.81	5.81	5.26	7.93	7.74	7.71	7.51	6.68
Na <sub>2</sub> O	2.25	2.27	2.53	3.23	3.49	2.73	2.84	2.57	2.62	2.70
K <sub>2</sub> O	0.36	0.39	0.50	1.18	1.28	0.68	1.10	1.30	1.17	1.40
H <sub>2</sub> O+	1.59	1.65	1.10	1.01	0.81	1.44	0.74	1.03	0.93	1.06
H <sub>2</sub> O-	0.14	0.59	0.21	0.53	0.29	0.38	0.16	0.23	0.17	0.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.13	0.10	0.09	0.09	0.18	0.13	0.10	0.10	0.09
Total	100.00	100.00	100.00	100.01	99.99	99.99	100.00	100.00	100.01	100.01
ppm										
Ba	397	226	292	309	437	255	296	476	330	349
Ce	11.2	11.8	12.7	22.1	21.7	20.2	22.7	21.7	19.5	20.1
Co	33.3	28.8	24.7	14.3	13.4	25.6	25.3	26.7	27.1	21.8
Cr	69.4	61.6	36.2	25.7	16.8	24.5	38.2	74.9	45.6	38.0
Cs	—	0.16	0.34	0.69	0.44	0.35	0.87	1.46	0.95	0.66
Nb	3.1	3.9	3.6	3.8	3.5	4.3	3.9	3.5	3.2	3.3
Ni	32.9	18.3	6.4	16.7	6.1	16.6	23.3	43.6	28.7	19.1
Rb	6.2	2.6	7.5	31.0	30.7	14.3	29.7	37.8	35.1	39.2
Sc	31.1	22.5	35.8	13.2	15.8	28.4	21.8	25.3	20.2	15.6
Sr	242	252	251	268	239	351	313	302	285	240
Y	22.5	16.3	22.8	27.6	25.0	25.5	25.7	26.6	25.6	28.2
Zn	32	88	81	83	39	45	76	66	59	47
Zr	49.3	56.5	61.9	117	111	80.6	108	105	104	121

1	SA-43	ロバの耳岩火砕岩	ロバの耳岩東方	標高 1350 m
2	SA-42	ロバの耳岩火砕岩	ロバの耳岩東方	標高 1450 m
3	SA-35	ロバの耳岩火砕岩	振子沢上流	標高 1430 m
4	SA-25	蔵王沢火砕岩類	仙人沢下流	標高 740 m
5	SA-51	蔵王沢火砕岩類	三宝荒神山北崖	標高 1400 m
6	SA-40	仙人沢溶岩	中丸山西方	標高 1510 m
7	SA-03	仙人沢溶岩	仙人沢中流	標高 1060 m
8	SA-27	八方沢溶岩	八方沢上流	標高 1400 m
9	SA-16	横倉山溶岩	横倉山東方	標高 1250 m
10	SA-14	横倉山溶岩	蔵王沢中流北岸	標高 1230 m

指摘されているが<sup>10)</sup>、本火山においてもこの関係は成り立っている。ちなみに、No.17の試料は、今までに報告された脊梁火山列のカルクアルカリ系列岩中で最もマフィックな組成を有する。第3表に各種の定義に基づく本火山構成岩石の分類表を示した。

of the rocks from Zao volcano.

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SA-32	Z-2	SA-39	SA-10	SA-09	SA-04	SA-33	SA-23	SA-34	SA-36	SA-01
53.71	61.05	55.13	56.39	59.58	57.64	51.36	53.80	55.81	55.99	54.70
0.81	0.69	0.83	0.80	0.72	0.83	0.82	0.87	0.94	0.88	0.93
17.81	15.78	17.19	16.48	16.15	16.20	17.14	17.23	17.41	17.25	17.00
2.93	4.64	4.26	4.20	3.57	3.96	4.47	4.78	3.32	3.93	3.97
5.65	2.61	4.46	4.34	4.01	4.69	5.41	4.56	5.29	5.18	5.08
0.16	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.17	0.17	0.15	0.15	0.16
5.41	3.19	4.97	4.64	3.94	3.91	7.47	4.99	4.07	4.15	4.65
8.30	5.82	6.89	6.78	6.82	6.66	8.32	8.39	7.90	7.78	8.56
2.63	2.86	2.69	2.71	2.87	2.95	2.58	2.43	2.85	2.73	2.67
0.97	1.72	1.16	1.24	1.36	1.24	0.88	0.78	1.11	1.00	0.90
1.33	1.06	1.75	1.55	0.65	1.23	0.96	1.63	0.95	0.70	1.10
0.18	0.37	0.40	0.60	0.10	0.43	0.29	0.25	0.09	0.15	0.17
0.10	0.08	0.13	0.12	0.10	0.11	0.14	0.11	0.12	0.11	0.12
99.99	100.01	100.01	100.00	100.01	100.00	100.01	99.99	100.01	100.00	100.01
366	456	339	326	457	304	353	231	330	586	254
16.9	25.8	20.1	21.2	22.7	20.4	18.5	16.4	19.8	16.3	17.4
29.0	19.6	26.0	24.9	22.0	21.9	37.9	28.7	22.2	24.7	25.6
69.9	32.3	68.2	59.5	51.5	32.5	91.8	49.0	35.2	53.1	41.5
1.64	1.69	0.74	0.77	0.69	0.70	0.50	1.01	1.82	0.85	0.87
3.3	4.3	3.8	4.1	4.4	3.4	2.5	3.2	4.2	3.1	2.8
39.2	17.2	37.0	38.5	26.1	17.0	78.8	32.3	22.0	27.2	30.3
28.9	55.0	32.9	34.3	37.7	32.6	26.2	20.5	33.1	28.7	21.8
21.5	20.7	26.0	20.6	18.1	21.6	21.1	30.9	18.5	16.1	23.0
308	241	318	297	276	265	356	293	301	269	321
22.3	30.8	25.0	24.9	26.0	27.6	20.9	23.2	27.1	22.4	25.5
79	62	57	65	73	53	71	78	81	50	73
85.5	137	90.5	104	114	106	71.4	80.6	100	92.4	87.6

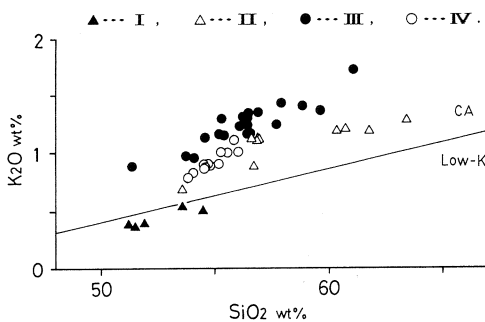
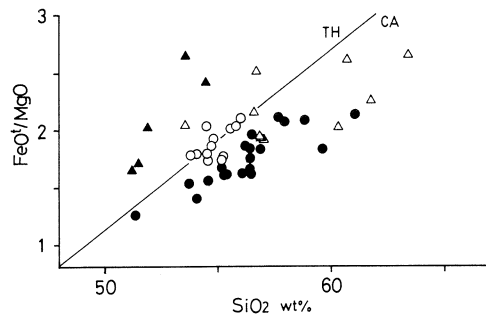
- 11 SA-32 熊野岳火砕岩類 地藏山南東 標高 1720 m  
12 Z-2 熊野岳火砕岩類 熊野岳西方 標高 1810 m  
13 SA-39 賽の礫溶岩 澄川中流北岸 標高 770 m  
14 SA-10 賽の礫溶岩 三途川上流 標高 1230 m  
15 SA-09 賽の礫溶岩 濁川上流南岸 標高 1170 m  
16 SA-04 一枚石沢溶岩 一枚石沢上流 標高 1380 m  
17 SA-33 馬の背カルデラ壁火砕岩 馬の背東崖 標高 1660 m  
18 SA-23 五色岳・馬の背火砕岩類 井戸沢上流北岸 標高 1570 m  
19 SA-34 五色岳・馬の背火砕岩類 五色岳東方 標高 1640 m  
20 SA-36 五色岳・馬の背火砕岩類 振子沢上流 標高 1430 m  
21 SA-01 濁川溶岩類 濁川中流南岸 標高 800 m

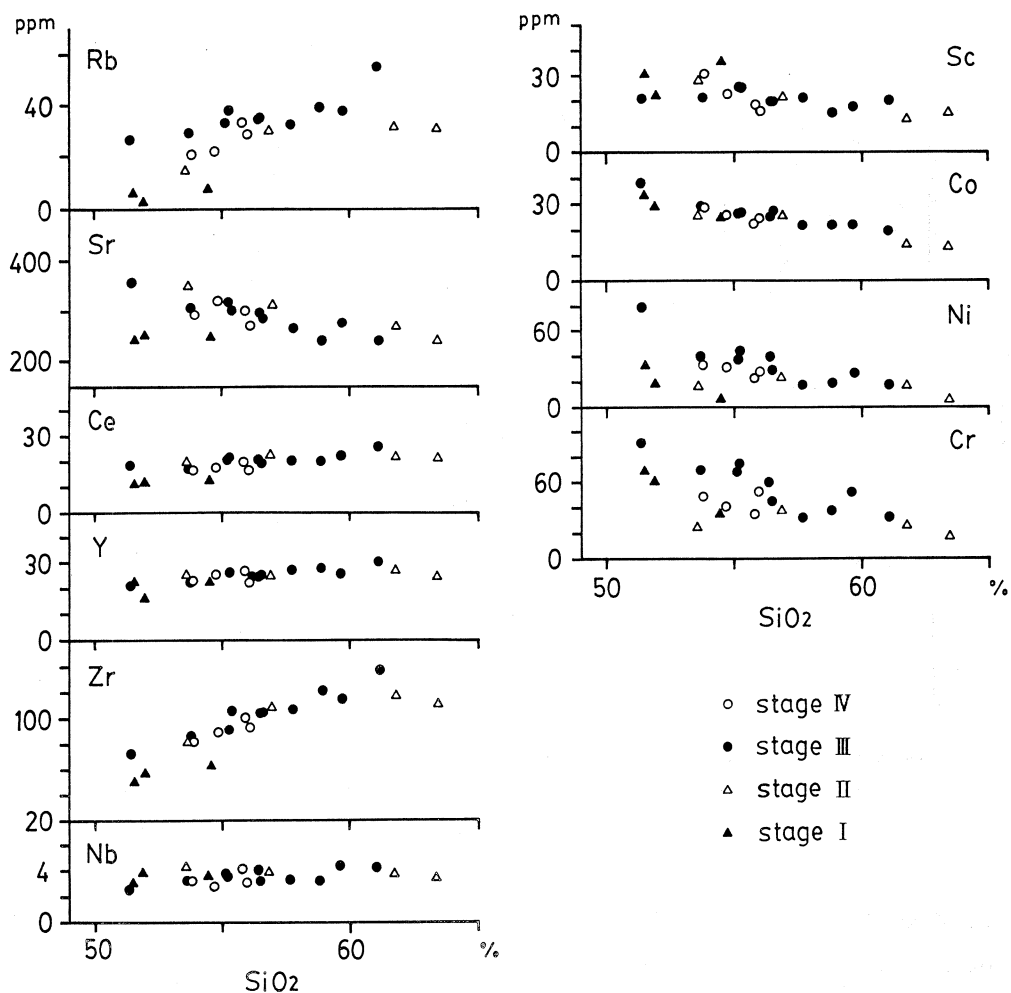
第3表 Classified table for the rocks from Zao volcano.

stage	groundmass px.	AFM FeO/MgO-SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>
IV	H	CA~TH	CA
III	H	CA	
II	H&P	CA&TH	
I	P	TH	Low-K

## 4.3 微量成分元素

SiO<sub>2</sub> を横軸にとり各元素の組成変化を表したのが第4図である。主成分酸化物においてみられた活動時期と化学組成間の対応関係は、微量元素においても認められる。特に、第一期噴出物の描く組成変化曲線は Rb, Sr, Ce, Zr, Ni, Cr に乏しく、他の活動時期のものと明瞭に区別できる。各活動時期の噴出物において、Rb と Zr は SiO<sub>2</sub> の増加に伴って増加する。しかし、第二期の SiO<sub>2</sub> 量 57% の試料と 61%~64% の試料では Rb, Zr の各含有量に差は認められない。Sr は SiO<sub>2</sub> の増加とともに減少する傾向を示すが、第一期噴出物ではほとんど変化しない。Co, Ni, Cr も SiO<sub>2</sub> の増加に伴い減少する傾向がある。ただし、第二期の No. 6 の試料のみがこの傾向からはずれる。

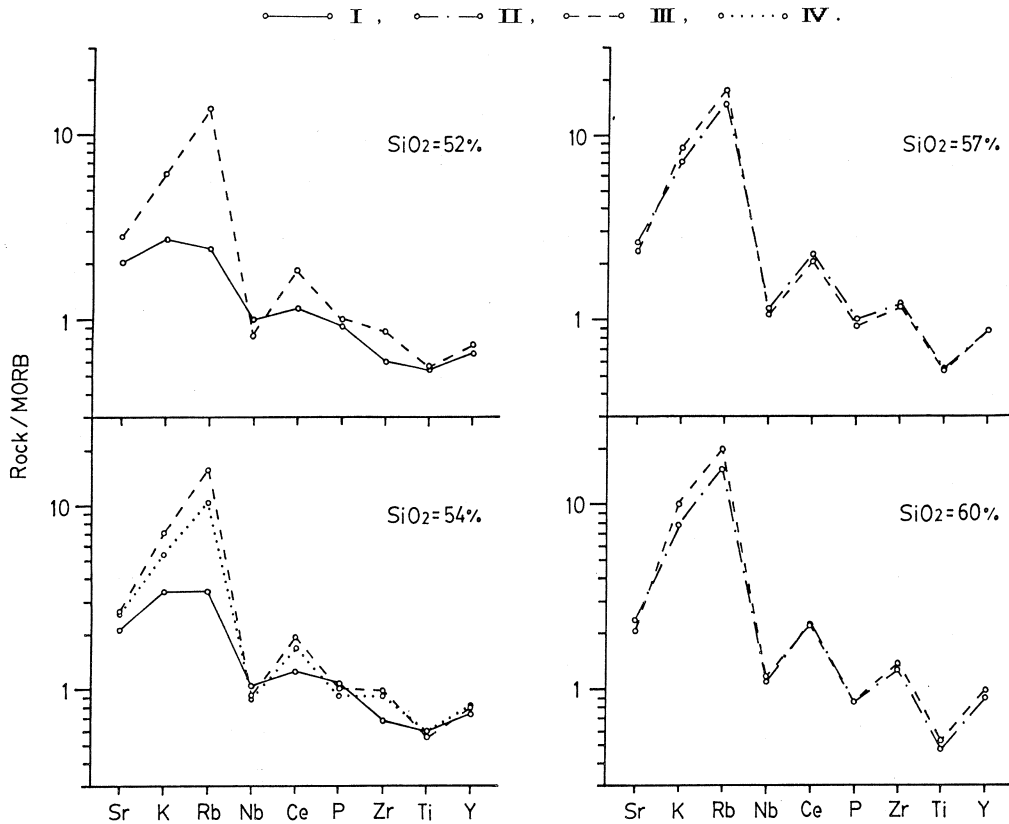
第2図 SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O diagram.第3図 SiO<sub>2</sub>-FeO/MgO diagram.  
Symbols are same with Fig. 2.



第4図 SiO<sub>2</sub> variation diagrams for trace elements.

## § 5. 考 察

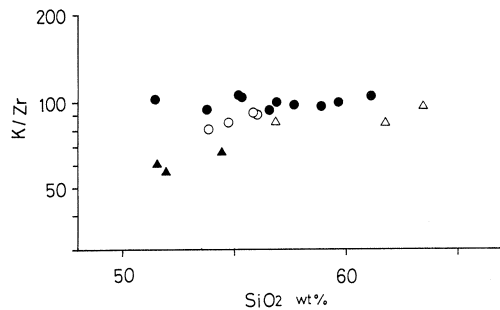
各活動時期の噴出物の化学組成の違いを系統的に検討するために、液相濃集元素のMORB規格化パターン<sup>11)</sup>を作製した(第5図)。第5図においてSiO<sub>2</sub>量が52, 54, 57, 60%の場合をそれぞれ示した。この図でまず気付くことは、規格化パターンに2つのタイプがあるということである。ひとつは第一期噴出物の描く右下がりの比較的なだらかなパターンであり、もうひとつは第三期噴出物が示すようなRbに顕著な突出部をもつパターンである。後者は前者に比べRb, K, Ce, Zr, Srに富み、特にRbは他の元素の2倍以上の濃集度を示す。これらのパタ



第5図 Incompatible element 'MORB' normalized diagrams for the rocks from Zao volcano.

ーンの基本的性質はSiO<sub>2</sub>量に変化してもあまり変わらない。また、第四期(SiO<sub>2</sub> = 54%)や第二期噴出物(SiO<sub>2</sub> = 57, 60%)の描くパターンは、含有量に多少の差こそあれ、第三期噴出物のパターンと非常によく似ている。

第二、第三、第四期の噴出物は第一期のものに比べ、液相濃集成分(Rb, K<sub>2</sub>O, Ce, Zr)に富むと同時に固相濃集成分(Ni, Cr, MgO)にも富んでいる。これはカルクアルカリ系列と低アルカリソレライト系列にみられる一般的関係<sup>12)</sup>であり、第一期に活動したマグマから他の活動時期のマグマを結晶分化作用によってつくることの困難さを示している。第6図において各噴出物のK/Zr比を比較した。



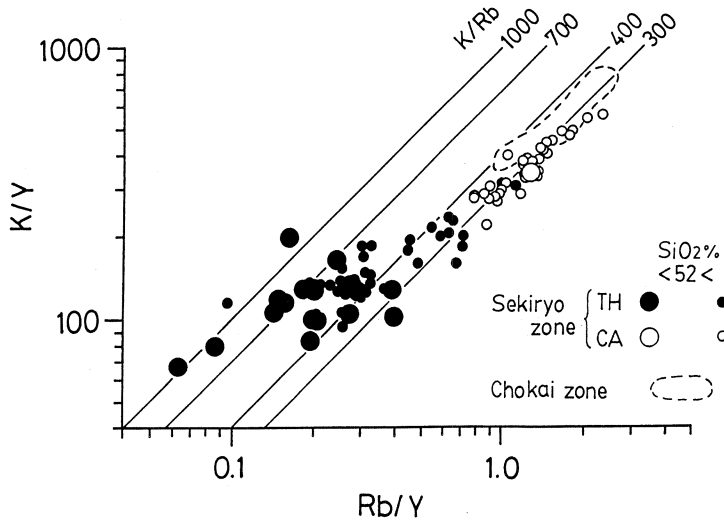
第6図 SiO<sub>2</sub>-K/Zr diagram. Symbols are same with Fig. 4.

現在観察される斑晶鉱物が液より分別してもK/Zr比はほとんど変化しないと考えられる。活動時期が同じ試料は似たK/Zr比を示し、また、活動時期に伴いその比も変化している。第一期の試料のK/Zr比が57~67で本火山岩中最も小さく、第三期のものが93~106で最も大きい。そして両者の中間領域に第二、第四期の試料が点示される。これらの事実は第一期のマグマと他の時期に活動したマグマの同源性を否定するもので、少なくとも第一期と第三期で異なる本源マグマの存在を考えねばならないことを示唆している。

化学組成の異なる本源マグマが生じる原因として、(1) 部分熔融の程度の違い、(2) 液と固相の分離の深さの違い、(3) 源岩物質の化学組成の違い、等があげられる。上述の可能性について調べるために、ともに1価の陽イオンでイオン半径も似ているKとRbに着目する。KとRbはカンラン岩の主要構成鉱物に対し高い液相濃集度を持ち、その部分溶解過程においてK/Rb比は変化しないと考えられる。この際、カンラン岩の副構成鉱物としてフログサイトやパーガス閃石の存在が問題となるが、これらの鉱物は部分熔融のごく初期の段階ですべて溶けてしまうと考えられる。また、(2)の可能性であるが、KとRbはその化学的性質が似ており、圧力が変化してもそれらの挙動の類似性がそこなわれることはなく、つまり、K/Rb比は変化しないと予想される。そこで、結晶分化作用の影響の最も少ない玄武岩においてK/Rb比を比較する。SiO<sub>2</sub>量52%のときのK/Rb比の平均値は第一期噴出物で705、第三期のものでは274と2.5倍ちかく異なっている。この差を同一化学組成の源岩物質から導くのは困難であり、2種のマグマはそれぞれ異なる源岩物質に由来したと考えられる。

第7図のRb/Y-K/Y図を用いて、脊梁火山列の低アルカリソレイト系列岩とカルクアルカリ系列岩を比較した(北八甲田<sup>13)</sup>、八幡平<sup>14)</sup>、岩手<sup>15)</sup>、秋田駒ヶ岳<sup>16)</sup>、蔵王、安達太良<sup>17)</sup>)。ただし、subordinate tholeiite系列の岩石は点示していない。また、第7図には比較のために鳥海火山列の岩石<sup>18,19)</sup>も記入してある。この図において、カンラン岩の部分熔融によって生じた液は、源岩物質を通る勾配45°の直線に載る。その後、斜長石を含む結晶分化作用が起これば、液は右上に進みK/Rb比も減少する。低アルカリソレイト系列の大部分の玄武岩は、400以上のK/Rb比を持ち、よりフェルシックになるにつれてこの比は減少する傾向がある。分化に伴いK/Rb比が減少するのは<sup>20)</sup>、分別相中の斜長石の割合が大きかったためと解釈される。一方、カルクアルカリ系列のK/Rb比は、玄武岩を含めすべての岩石で400以下である。蔵王火山における低アルカリソレイト系列玄武岩とカルクアルカリ系列岩のK/Rb比の関係は、このように他の火山においても成り立っているように見える。また、カルクアルカリ系列の分化に伴うK/Rb比の変化巾が、低アルカリソレイト系列に比べ狭いという事実も指摘で

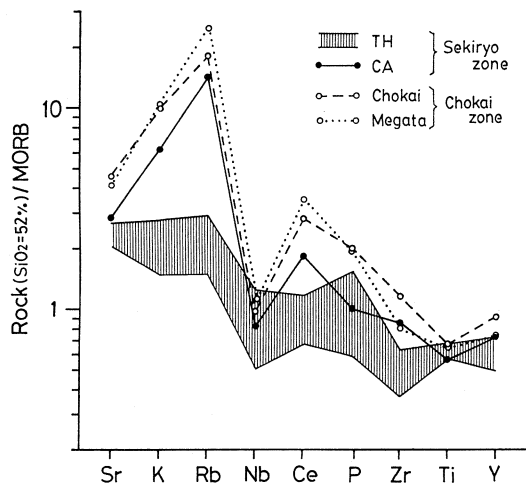




第7図 Rb/Y-K/Y diagram.

きる。これは結晶分化作用の際の分別相の差、あるいは分化のメカニズムの違いを反映しているのかもしれない。

第8図は液相濃集元素に関する玄武岩のMORB規格化パターンである。脊梁火山列の低アルカリソレアイト系列、カルクアルカリ系列の各玄武岩、および鳥海火山列（鳥海火山、目瀉火山<sup>21)</sup>）の玄武岩をそれぞれ示した。カルクアルカリ系列玄武岩と低アルカリソレアイト系列玄武岩の関係は第5図



第8図 Incompatible element 'MORB' normalized diagram for basalts.

がK, Ce, Zr, 特にRbに富んでおり、両者は明らかに異なったパターンを形成している。一方、鳥海火山列の玄武岩は脊梁火山列のカルクアルカリ系列岩に比べ大部分の液相濃集元素に富んでいるが、両者のパターンは非常に良く似ている。両者の差は、単に結晶分化作用や部分溶融の程度の違いで説明できる。つまり、脊梁火山列のカルクアルカリ系列岩は背弧的な性質をもった源岩物質から由来したと解釈することも可能である。第7図におけるカルクアルカリ

系列岩と鳥海火山列の岩石の関係もこの可能性と調和的である。上述の事はカルクアルカリ系列岩の成因問題と同時に、鳥弧下の岩石学的モデルを考える上でも興味深い事実である。

## § 6. ま と め

蔵王火山の構成岩石は噴出時期によってその岩石学的性質が変化する。第一期噴出物は低アルカリソレライト系列に、第三期噴出物はカルクアルカリ系列にそれぞれ対応する。第二期と第四期の噴出物は両系列の中間的性質を示す。活動時期との対応関係は微量成分元素においても認められる。低アルカリソレライト系列岩とカルクアルカリ系列岩の化学組成の違いを検討するために、第一期と第三期の玄武岩を比較した。カルクアルカリ系列の玄武岩は低アルカリソレライト系列のものに比べ、Rb, K, Ce, Zr, Ni, Cr, Mgに富んでいる。また、液相濃集元素どうしの比(たとえば、K/Zrなど)においても両玄武岩は明らかに異なる値を有し、それぞれ異なる本源マグマに由来したことを示唆している。K/Rb比でも両者は2.5倍ちかく異なり、この差は源岩物質の違いを反映していると考えられる。また、今回、カルクアルカリ系列玄武岩の液相濃集元素どうしの比が鳥海火山列の玄武岩のそれと類似していることも明らかになった。

本研究にあたり、東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊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ترونRIセンターの中村尚司教授、山寺亮博士ならびに宮田孝元氏をはじめとする職員の方々に御世話になった。また、試料の調製に際し、東北大学理学部岩鉱教室の院生の方々の御援助を得た。なお、本研究の一部に文部省科学研究費補助金(Nos. 62740478, 62103003)を使用した。以上の方々、ならびに当局に深く感謝します。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Kawano, K. Yagi and K. Aoki: Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III 7 (1961) 1.
- 2) 高橋正樹, 藤縄明彦: 三鉱学会演旨(1983) p. 30.
- 3) 中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義: 岩鉱 81 (1986) 471.
- 4) 千葉とき子: 岩鉱 46 (1961) 73.
- 5) 酒寄淳史: 火山 31 (1986) 151.

- 6) 今田 正, 高岡宣雄, 大場与志雄: 日本地質学会見学旅行案内書 (1986) p.16.
- 7) T. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki : J. Japan. Assoc. Min. Petr, Econ. Geol. **81** (1986) 406.
- 8) A. Ewart : *Andesites*. ed. R. S. Thorpe ( Wiley, 1982) p. 25.
- 9) A. Miyashiro : Am. J. Sci. **274** (1974) 321.
- 10) J. B. Gill : *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. (Springer-Verlag, 1981)p.390.
- 11) J. A. Pearce : *Continental basalts and mantle xenoliths*. eds. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry (Shiva, 1983) p.230.
- 12) 青木謙一郎: 岩波講座「地球科学」3. (岩波書店, 1978) p. 153.
- 13) 佐々木寧仁, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **18** (1985) 351.
- 14) 吉田武義, 渡辺 均, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **16** (1983) 309.
- 15) 石川賢一, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 330.
- 16) 中川光弘, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **18** (1985) 351.
- 17) 藤縄明彦, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 356.
- 18) 林信太郎, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 382.
- 19) 小泉治彦, 吉田武義, 青木謙一郎: 核理研研究報告 **17** (1984) 391.
- 20) D. M. Shaw : *Geochim. Cosmochim. Acta* **32** (1968) 573.
- 21) 青木謙一郎, 吉田武義: 核理研研究報告 **19** (1986) 279.

## 東北日本，那須火山群噴出物の全岩化学組成について

理学部地学

伴 雅雄・吉田武義・青木謙一郎

## § 1 はじめに

東北日本第四紀火山は現在東西に配列した4つの火山列に分けられ，マグマ発生から玄武岩に至るまでのモデルが考えられている<sup>1,2)</sup>

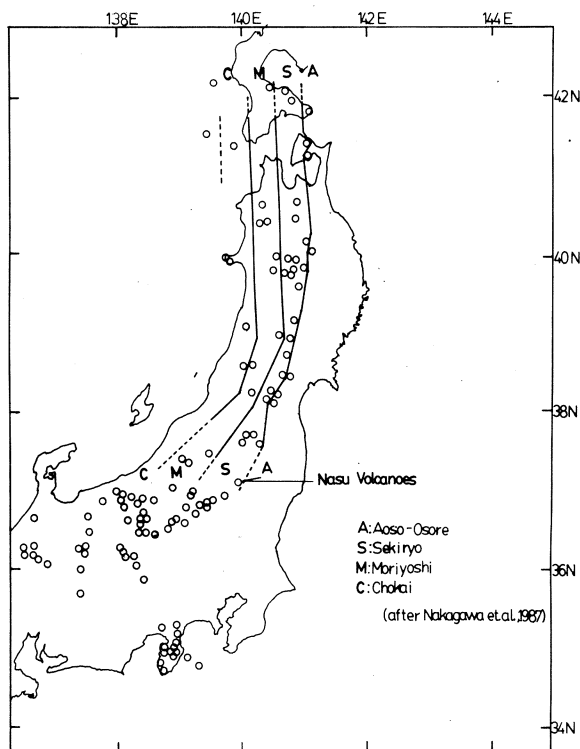
那須火山群はそのうちの脊梁火山列の最南端かつ火山フロントの屈折部に位置している（第1図）。東北日本弧下北部ではユーラシアプレートにパシフィックプレートが沈み込むという比較的単純な構造であるが，南部ではフィリピン海プレートが赤城山下付近まで到達しているという仮説<sup>3)</sup>もあり，多少複雑になっている。

今回，那須火山群噴出物の全岩化学組成を得たので，その特徴を報告し，若干考察する。

## § 2 地質概説

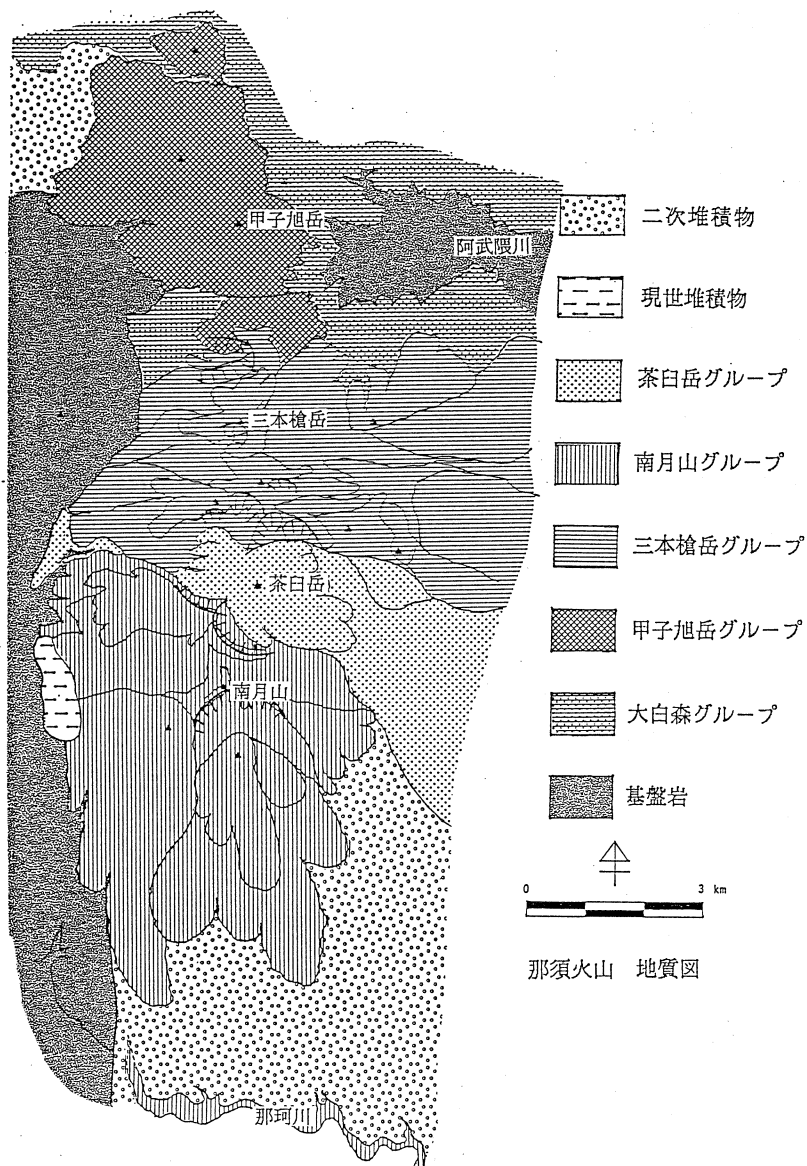
那須火山群は南北に連なる南月山，茶臼岳，三本槍岳，甲子旭岳，大白森，二岐山などの山体からなる。本報告では甲子旭岳以南を扱う。那須火山群噴出物は先第三紀の花崗岩類，変成岩類，第三紀堆積岩類及び第四紀初頭の珪長質火砕岩類を覆って分布している。本火山群中最も新しい山体の茶臼岳は現在も活発に噴気している。

那須火山群噴出物は分布地域が異なる4つのグループ，すなわち北から甲子旭岳，三本槍岳，茶臼岳および南月山の各グループに分けられる（第2図<sup>4)</sup>）。これらは火山地形の侵食程度から甲子旭岳グループ（前期，

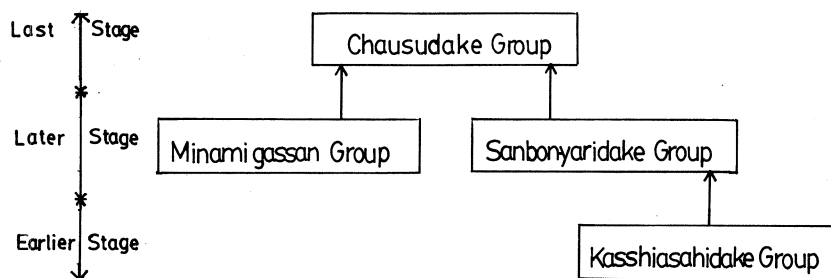


第1図 那須火山群の位置。

以降Eグループと略称),次に三本槍岳グループおよび南月山グループ(後期,以降各々,L-Nグループ,L-Sグループと略称),続いて茶臼岳グループ(末期,以降L Tグループと略称)と順次形成されたと考えられる(第3図)。Eグループは火砕岩と溶岩流の比較的単調



第2図 那須火山群地質図。



第3図 那須火山群活動史概略図。

な互層からなる。一方L-N, L-S両グループも主に火砕岩と溶岩流の互層からなるが、その厚さや量比などが変化に富み、噴出口も多数存在する。L-Tグループは茶臼岳付近における馬蹄型カルデラ形成とそれに伴う岩屑流、その後の茶臼岳を噴出中心とする火砕岩および溶岩流からなり、噴出量は他のグループに比べ少量である。なお、大白森一帯には火砕岩が分布している。これらは一部甲子旭岳グループ噴出物に覆われているが、全て甲子旭岳グループ噴出物以前に形成されたものかどうかは不明である。今回これらを一括して大白森グループとし、報告の対象からは除外する。

### §3 岩石記載

代表的岩石のモード組成を第1表に示した。それらは斜長石、単斜輝石、普通輝石および場合により、石英、カンラン石や鉄鉱を斑晶として持つ玄武岩～デイサイトであり、安山岩が主体である。玄武岩には鉄鉱斑晶がみられず、デイサイトにはカンラン石斑晶がみられない。また、一部カンラン石斜方輝石玄武岩が認められる。

後期活動の噴出物には、カンラン石と石英斑晶とが共存する非平衡斑晶組み合わせ<sup>5)</sup>、basic inclusion、塵状包有物が顕著に認められる斜長石斑晶や逆累帯構造を示す輝石斑晶などをもつ岩石とそれらが認められない岩石とが存在する。前者は後に述べるカルクアルカリ系列岩に、後者はソレイト系列岩にほぼ対応する。

前期活動噴出物は後者の特徴を有するものが多く、一方末期活動噴出物はほとんど前者である。前者の石基輝石は大部分普通輝石+斜方輝石であり、後者はほとんど普通輝石+ピジョン輝石である。

第1表 岩石モード組成。

茶臼岳グループ		斑 晶						石 基				
岩 型		Pl	Ol	Hy	Aug	Qz	Ore	Pl	Hy	Aug	Pig	Ore
Qz-Ol bg. Aug-Hy	And.	23.1	tr.	2.8	0.9	tr.	tr.	+++	++	++		++ CA
Aug-Ol-Hy	And.	21.6	1.8	2.5	1.1		0.2	+++	++	++		++ CA

南月山グループ		斑 晶						石 基				
岩 型		Pl	Ol	Hy	Aug	Qz	Ore	Pl	Hy	Aug	Pig	Ore
Qz-Hy-Aug-Ol	And.	13.8	4.4	2.2	2.4	0.1	0.2	+++	+	++		++ CA
Aug-Hy	And.	17.9		3.8	2.3		0.3	++	+	+		+ CA
Hy-Aug	And.	21.3		2.5	3.3		1.9	+++	+	++		++ CA
Hy-Aug	And.	24.9		3.1	3.3		1.3	+++	+	+		++ CA
Hy bg. Ol	Bas.	32.9	2.3	tr.				+++		++	+	++ TH
Ol bg. Aug-Hy	Bas.	28.7	tr.	3.6	0.6			+++	+	++	+	++ TH
Ol-Aug-Hy	And.	22.1	0.1	4.0	0.2		0.3	+++		++	+	++ TH
Hy-Aug	And.	12.5		1.0	2.2		0.6	+++		++	+	++ TH

三本槍岳グループ		斑 晶						石 基				
岩 型		Pl	Ol	Hy	Aug	Qz	Ore	Pl	Hy	Aug	Pig	Ore
Aug-Hy	And.	11.5		3.7	0.5		tr.	+++	+	++		++ CA
Ol-Aug-Hy	And.	14.3	1.2	3.2	1.7		0.4	+++	+	++		+ CA
Qz bg. Aug-Hy	And.	28.9		4.2	1.5	tr.	0.6	+++	+	++		++ CA
Aug-Hy	Dac.	23.8		2.2	0.8		0.4	+++	+	+		++ CA
Aug-Hy	Bas.	29.7		3.6	0.5			+++		++	++	++ TH
Aug-Hy	And.	25.7		10.8	2.8		1.4	+++		++	+	++ TH
Aug-Hy	And.	11.5		3.7	0.5		tr.	+++		++	+	++ TH
Hy-Aug	Dac.	13.2		0.5	1.3		0.3	+++		+	+	++ TH

甲子旭岳グループ		斑 晶						石 基				
岩 型		Pl	Ol	Hy	Aug	Qz	Ore	Pl	Hy	Aug	Pig	Ore
Aug-Hy	Bas.	28.6		4.0	0.3			+++		++	+	++ TH
Aug-Hy	And.	13.6		1.9	1.1		tr.	+++	+	++	+	++ TH

## § 4 試料の分析方法

Si, Ti; Al, Ca, Mn, Mg, P および全鉄を蛍光X線分析法で, Na, K を炎光光度法で, Fe<sup>2+</sup>を過マンガン酸カリ滴定法で, H<sub>2</sub>O±を重量法で, Ce, Co, Cr, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Zn, Zr およびYを光量子放射化分析法<sup>6)</sup>で, Baをフレイムレス原子吸光法<sup>7)</sup>で定量した。

それらの分析結果をこれまでに報告されている分析結果とともに第2表に示す。

第2表 那須火山群噴出物の化学組成(その1)。

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Name	80917	90605	60214	80922	102715	92709	82403	50402	80120	101016
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	51.24	52.07	52.82	53.74	54.29	54.78	55.06	55.75	56.11	56.55
TiO <sub>2</sub>	0.86	0.83	0.73	0.80	0.79	0.75	0.81	1.03	0.88	0.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.10	18.62	18.31	16.39	17.20	17.19	17.15	17.38	18.63	16.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.25	2.88	2.78	3.16	3.55	3.77	3.36	3.41	2.53	2.14
FeO	6.11	7.03	7.03	6.24	6.55	5.42	6.13	6.31	6.13	6.03
MnO	0.16	0.20	0.18	0.16	0.19	0.16	0.17	0.19	0.16	0.15
MgO	3.74	4.39	5.00	6.73	4.35	5.05	4.79	2.62	3.01	5.31
CaO	11.26	10.06	9.64	9.05	8.81	9.17	8.65	7.24	8.23	8.43
Na <sub>2</sub> O	2.15	1.95	2.19	2.14	2.51	2.29	2.37	2.81	2.81	2.39
K <sub>2</sub> O	0.25	0.29	0.44	0.58	0.46	0.60	0.37	0.69	0.82	0.84
H <sub>2</sub> O+	0.66	1.06	0.45	0.63	1.01	0.58	0.87	1.69	0.35	0.54
H <sub>2</sub> O-	0.14	0.56	0.39	0.31	0.22	0.15	0.20	0.78	0.23	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.06	0.05	0.07	0.06	0.10	0.08	0.11	0.10	0.08
Total	99.99	100.00	100.01	100.00	99.99	100.01	100.01	100.01	99.99	99.99
ppm										
Ba#	51	96	89	95	114	141	111	204	184	133
Ce	7.5	9.6	8.1	10.0	9.2	13.8	8.2	17.9	15.4	13.9
Co	26.0	29.7	30.3	32.8	27.3	27.6	29.5	20.0	20.4	25.7
Cr	24.5	19.0	30.1	206	29.6	39.4	20.3	7.4	15.2	119
Cs	—	0.43	—	0.58	0.72	—	0.45	0.50	0.97	1.91
Nb	1.3	3.2	2.9	2.1	2.8	2.1	2.1	3.1	3.0	2.8
Ni	11.8	11.9	12.4	77.5	7.7	20.0	18.0	6.1	5.4	41.6
Rb	5.0	2.9	9.9	15.6	13.7	12.1	5.4	9.2	20.5	28.2
Sc	26.8	29.5	25.3	28.2	27.3	23.7	24.7	30.6	29.9	24.5
Sr	265	226	195	196	200	246	217	289	272	235
Y	15.9	18.7	17.3	18.6	18.9	15.9	17.3	25.6	21.0	19.6
Zn	62	92	85	81	83	18	91	95	110	77
Zr	32.9	39.0	40.6	51.8	42.0	55.8	45.8	64.2	60.6	63.6

# : フレームレス原子吸光法

1. L-S グループ TH 斜方輝石含有カンラン石玄武岩 沼原北
2. L-N グループ TH 斜方輝石玄武岩 黒川
3. E グループ TH 普通輝石斜方輝石玄武岩 甲子旭岳
4. L-S グループ CA 石英含有普通輝石カンラン石斜方輝石安山岩 沼原北
5. L-N グループ TH 普通輝石斜方輝石安山岩 峠沢
6. L-N グループ TH " 赤岩沢
7. E グループ TH " 観音山西
8. L-S グループ TH 斜方輝石普通輝石安山岩 沢名川
9. L-S グループ TH 普通輝石斜方輝石安山岩 高雄山南
10. L-N グループ CA 石英カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩 毘沙門沢
11. E グループ TH 普通輝石斜方輝石安山岩 観音山西
12. L-N グループ TH " 鏡ヶ沼西
13. E グループ TH " ヨロイ沢
14. L-S グループ CA 斜方輝石普通輝石安山岩 南月山東
15. L-S グループ CA 普通輝石斜方輝石安山岩 遅山



第2表 那須火山群噴出物の化学組成(その2)。

No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Name	82404	60905	60927	50509	41110	90518	92712	72415	100801	101410
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	56.65	57.23	57.58	58.66	60.54	60.73	61.22	63.36	63.77	65.21
TiO <sub>2</sub>	0.75	0.83	0.85	0.75	0.70	0.71	0.98	0.63	0.94	0.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.96	16.67	17.33	16.42	15.79	15.95	14.85	15.87	16.15	15.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	3.40	5.01	3.31	2.94	2.14	3.63	3.08	2.90	2.94
FeO	6.09	6.29	3.57	4.83	4.54	5.26	5.34	3.23	3.96	2.76
MnO	0.16	0.24	0.14	0.15	0.13	0.14	0.16	0.12	0.14	0.09
MgO	4.37	3.03	1.99	3.63	3.58	3.41	2.14	2.27	1.48	1.91
CaO	8.23	7.47	6.52	7.49	6.08	6.84	6.11	5.92	5.15	5.05
Na <sub>2</sub> O	2.35	2.91	2.75	2.66	2.65	2.66	3.45	3.07	3.07	3.08
K <sub>2</sub> O	0.44	0.66	0.58	1.29	1.62	1.41	0.95	1.46	1.34	2.03
H <sub>2</sub> O+	0.90	0.77	2.17	0.44	0.68	0.57	0.49	0.60	0.37	0.62
H <sub>2</sub> O-	0.17	0.42	1.43	0.28	0.64	0.10	0.55	0.33	0.58	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.08	0.09	0.08	0.10	0.07	0.13	0.07	0.15	0.09
Total	100.01	100.00	100.01	99.99	99.99	99.99	100.00	100.01	100.00	100.00
ppm										
Ba#	107	141	133	223	264	223	238	341	320	415
Ce	9.7	14.0	12.7	19.0	22.6	21.6	19.8	22.2	24.3	29.0
Co	24.7	17.3	18.8	21.5	18.5	18.6	16.0	12.8	10.2	11.6
Cr	17.8	10.8	6.7	32.5	67.9	27.5	8.3	16.5	3.9	14.8
Cs	1.89	1.55	0.53	4.32	2.78	1.84	1.85	1.04	1.20	2.17
Nb	1.4	2.7	2.2	3.4	2.8	3.6	4.3	3.6	4.7	4.8
Ni	16.3	4.4	3.5	7.0	26.4	7.0	3.5	6.9	0.8	5.1
Rb	10.4	18.8	12.9	44.6	53.9	44.1	28.0	46.3	42.0	74.2
Sc	22.1	29.3	28.8	23.3	19.5	21.9	26.5	17.0	22.7	18.1
Sr	204	210	220	224	232	216	205	219	229	204
Y	21.2	30.0	29.3	24.9	26.2	24.3	34.5	30.5	34.0	31.1
Zn	99	93	88	67	56	63	88	61	73	80
Zr	55.8	55.6	59.4	92.5	113	104	82.4	115	113	148

16. L-N グループ CA 普通輝石斜方輝石安山岩 赤面山東  
 17. L-N グループ TH 斜方輝石普通輝石安山岩 赤岩沢  
 18. L-N グループ CA 普通輝石斜方輝石デイサイト 隠居倉  
 19. L-N グループ TH 斜方輝石普通輝石デイサイト 毘沙門沢  
 20. L-S グループ CA 普通輝石斜方輝石デイサイト 高雄山  
 21. L-S グループ TH 普通輝石斜方輝石玄武岩 飯盛山  
 22. L-S グループ TH カンラン石普通輝石斜方輝石玄武岩 黒磯鉄橋下  
 23. L-S グループ CA 斜方輝石普通輝石安山岩 黒尾谷岳山頂  
 24. L-N グループ CA カンラン石含有普通輝石斜方輝石安山岩 剣ヶ峰  
 25. L T グループ CA カンラン石普通輝石斜方輝石安山岩 茶臼岳山頂  
 26. L T グループ CA " 茶臼岳  
 27. L-S グループ CA カンラン石斜方輝石普通輝石安山岩 南月山山頂  
 28. L-N グループ CA 普通輝石斜方輝石安山岩 朝日岳山頂  
 29. L-S グループ TH 斜方輝石普通輝石安山岩 姥ヶ平  
 30. L T グループ CA " 湯本ゴルフ場

第2表 那須火山群噴出物の化学組成(その3)<sup>10)</sup>。

No.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Name	A-46	A-47	A-48	A-49	A-50	A-51	A-52	A-53	A-54	A-55
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	51.56	51.81	53.33	56.49	56.88	57.24	57.41	59.15	60.64	61.52
TiO <sub>2</sub>	0.84	0.67	0.83	0.59	0.78	0.53	0.73	0.68	0.56	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.73	17.57	18.58	16.18	16.01	16.89	16.45	16.30	17.20	16.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.30	2.72	3.27	2.48	3.31	2.67	2.22	2.65	2.72	2.49
FeO	5.65	7.77	6.24	5.48	5.36	5.78	6.11	4.85	4.50	4.37
MnO	0.15	0.17	0.15	0.14	0.14	0.13	0.14	0.14	0.17	0.08
MgO	3.20	6.20	4.23	5.24	5.10	4.45	4.39	3.56	1.46	2.86
CaO	10.86	9.93	9.04	7.77	8.20	8.09	7.78	7.12	7.37	6.35
Na <sub>2</sub> O	2.10	1.95	2.09	2.19	2.26	2.52	2.51	2.46	2.87	2.61
K <sub>2</sub> O	0.34	0.42	1.07	1.02	0.94	0.76	1.16	1.18	1.38	1.59
H <sub>2</sub> O+	0.43	0.22	0.71	1.03	0.69	0.32	0.51	0.56	0.38	0.89
H <sub>2</sub> O-	0.57	0.26	0.40	1.37	0.47	0.32	0.12	0.95	0.42	0.30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.09	0.14	0.09	0.15	0.10	0.14	0.14	0.23	0.13
Total	99.87	99.78	100.08	100.07	100.29	99.80	99.67	99.74	99.90	100.17
ppm										
Sc-PAA	20.4	25.3	27.0	25.3	22.6	21.1	25.6	24.9	23.0	21.3
Sc-NAA	26.5	31.7	28.8	—	—	26.3	25.8	—	—	—
Cr-PAA	27.2	85.8	51.4	123	87.0	79.1	88.9	55.1	9.4	21.1
Cr-NAA	25	97	77	—	—	120	130	—	—	—
Co-PAA	25.4	35.3	25.9	29.9	25.6	24.9	25.1	22.3	11.8	17.7
Co-NAA	26.9	43.0	27.8	—	—	25.6	29.0	—	—	—
Ni-PAA	9.9	30.8	31.3	45.3	27.8	29.4	31.0	20.4	1.8	11.2
Zn-PAA	100	101	85	98	70	61	58	61	75	75
Rb-PAA	7.3	7.6	22.5	35.2	21.2	21.3	39.5	39.2	35.4	38.1
Cs-PAA	—	0.23	0.04	0.65	0.51	0.24	1.91	1.40	0.35	2.08
Sr-PAA	313	256	267	207	218	249	256	234	261	215
Ba-PAA	—	292	—	218	168	527	436	297	54	134
Ba-NAA	140	180	280	—	—	230	—	—	—	—
La-NAA	4.1	4.0	6.2	—	—	5.8	8.1	—	—	—
Ce-PAA	9.4	12.3	13.0	16.4	11.7	11.1	16.0	15.5	19.9	16.3
Ce-NAA	12.3	13.0	18.4	—	—	16.8	27.8	—	—	—
Sm-NAA	1.7	1.7	2.3	—	—	2.1	2.8	—	—	—
Tb-NAA	0.37	0.38	0.41	—	—	0.42	0.49	—	—	—
Yb-NAA	1.1	1.1	1.6	—	—	1.3	1.8	—	—	—
Lu-NAA	0.19	0.21	0.25	—	—	0.26	0.33	—	—	—
Y-PAA	15.5	14.7	17.1	21.8	20.9	18.4	22.3	20.8	30.0	21.5
Nb-PAA	2.0	1.9	1.7	3.8	1.7	2.1	4.8	3.1	3.6	3.1
Zr-PAA	36.1	39.9	56.7	72.9	60.1	57.6	83.1	83.2	93.9	86.5
U-NAA	—	0.25	0.57	—	—	0.60	1.0	—	—	—
Th-NAA	1.03	0.84	2.4	—	—	2.3	4.0	—	—	—

PAA : photon activation analysis

NAA : neutron activation analysis<sup>13)</sup>

## § 5 岩石系列

島弧に産する非アルカリ岩類にはソレイト系列とカルクアルカリ系列が認められているがその定義があいまいである。本報告ではGill(1981)<sup>8)</sup>に従い、 $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/\text{MgO}$  図で、あの一連のトレンドがあってそれが $\text{SiO}_2 = 57.5 \text{ wt}\%$ のとき、Miyashiro(1974)<sup>9)</sup>が決めたTH, CAのどちらの領域に入るかで定義する。

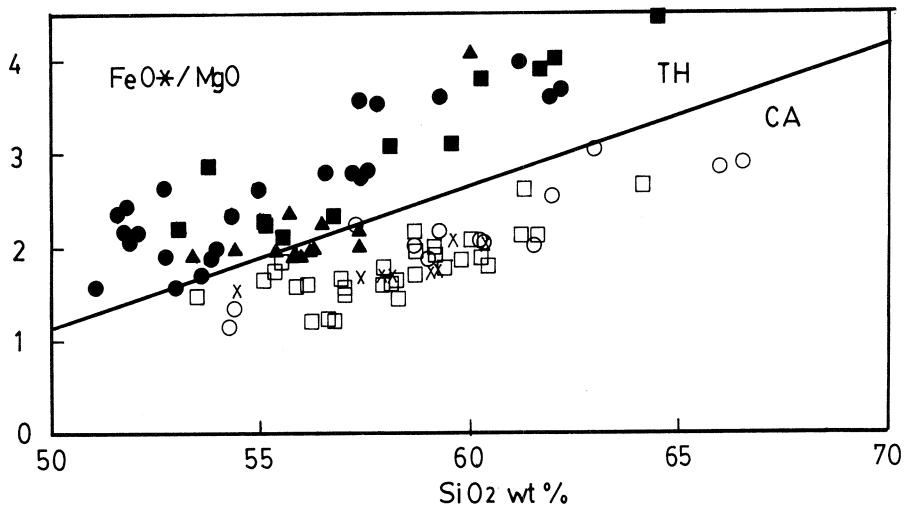
そうすると、本火山では次のようになる(第4図)。すなわち、

Eグループ：ソレイト

L-Nグループ：ソレイトとカルクアルカリ

L-Sグループ：ソレイトとカルクアルカリ

L-Tグループ：カルクアルカリ



第4図  $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/\text{MgO}$  図。

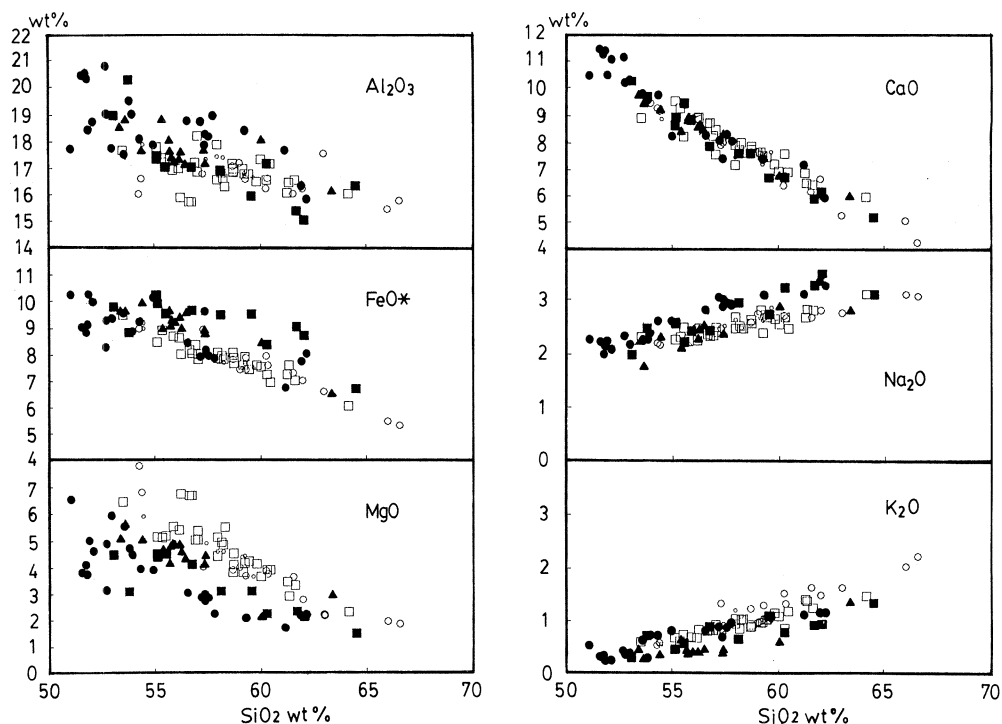
記号 ×, ○: L-T group, ○: L-S group calcalkali series,  
●: L-S group tholeiite series, □: L-N group calcalkali series,  
■: L-N group tholeiite series, ▲: E group

尚、L-N, L-Sグループのソレイトとカルクアルカリの両トレンドは $\text{SiO}_2 - \text{FeO}^*/\text{MgO}$  図で $\text{SiO}_2$ が57wt% 以上だと明瞭に分岐するが、それ以下のところは分かれていない。ここでは便宜的に、MiyashiroのTH領域のものはソレイト系列を、CA領域のものはカルクアルカリ系列を作るとしておく。

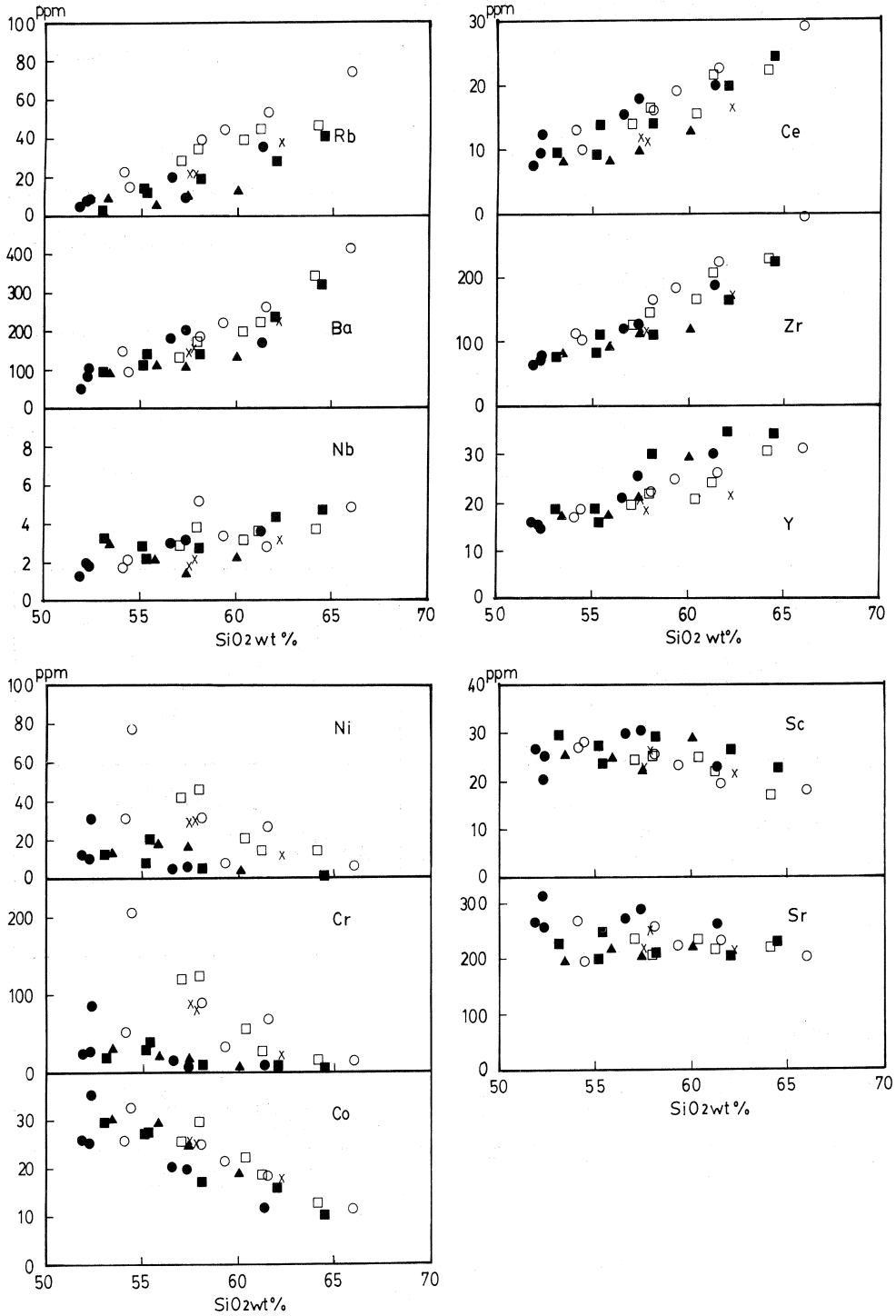
## § 6 那須火山群噴出物の全岩化学組成の特徴

全体的な特徴をみるためハーカー図を作成した(第5図)。これから以下の特徴が認められた。

- 1) 主成分元素が描くトレンドは那須北帯の平均変化トレンド<sup>10)</sup>と大差ない。
- 2) 微量成分元素のうち, Rb, Ba, Nb, Ce, ZrとYは $\text{SiO}_2$ の増加とともに増加している。  
Sc, Ni, CrとCoは減少している。Srはグループにより $\text{SiO}_2$ の増加とともに減少する場合とわずかに増加する場合がある。
- 3)  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Zr, Sr, Ba, Ce図において, これらの成分の濃度がE, L-N, L-Sグループへと, より高濃度側へシフトしている。
- 4)  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Zr, Ni, Cr, Co図において, これらの組成はカルクアルカリ系列の方がソレライト系列よりも高濃度であり,  $\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}^*$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , Y図において,



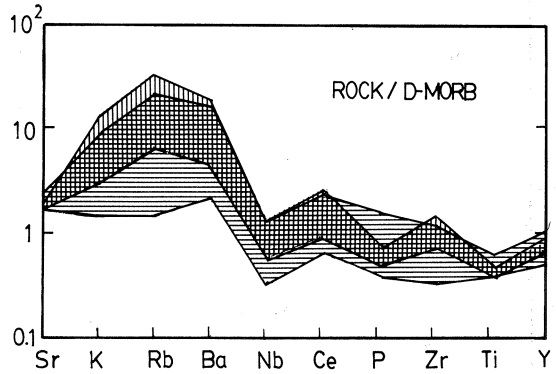
第5図 那須火山群噴出物のハーカー図。  
記号は第4図に同じ。



第5図 (つづき)。

カルクアルカリ系列の方がソレアイト系列より低濃度である。

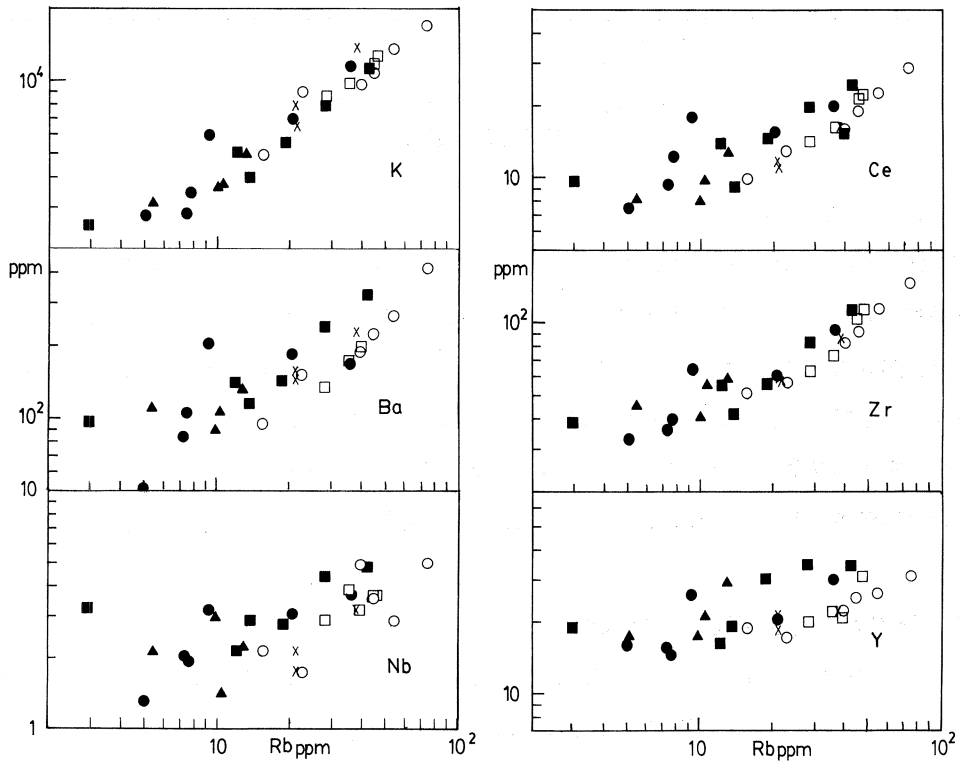
また、インコンパティブル元素のD-MORB規格化パターンを作成した(第6図)。これから、本火山群の噴出物も島弧に特徴的なパターン、すなわち、LILEに富みHFSEに乏しいパターンを有していることがわかる。



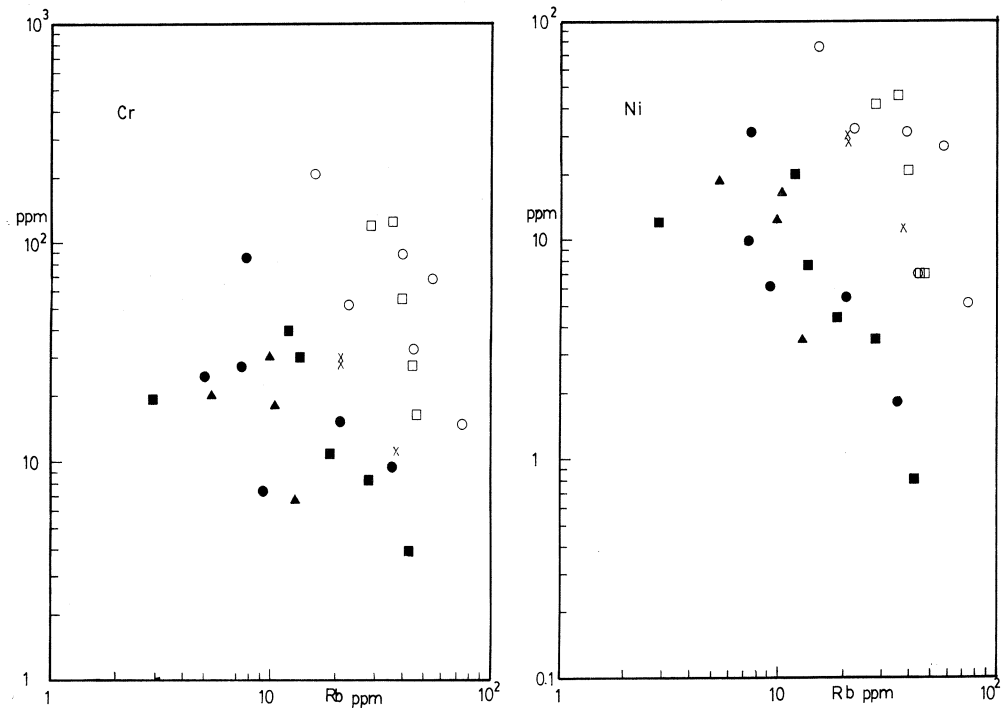
第6図 D-MORBによるインコンパティブル元素規格化パターン。  
縦線：那須火山群、カルクアルカリ系列岩の占める範囲、  
横線：那須火山群、ソレアイト系列岩の占める範囲。

§ 7 那須火山群噴出物の同源性

初生マグマの化学組成の差異を検討するため、Rb-インコンパティブル元素図(第7図)及びRb-Cr図、Rb



第7図 Rb-各元素図。  
記号は第4図に同じ。



第8図 Rb-Cr図, Rb-Ni図。  
記号は第4図に同じ。

-Ni 図(第8図)を作成した。

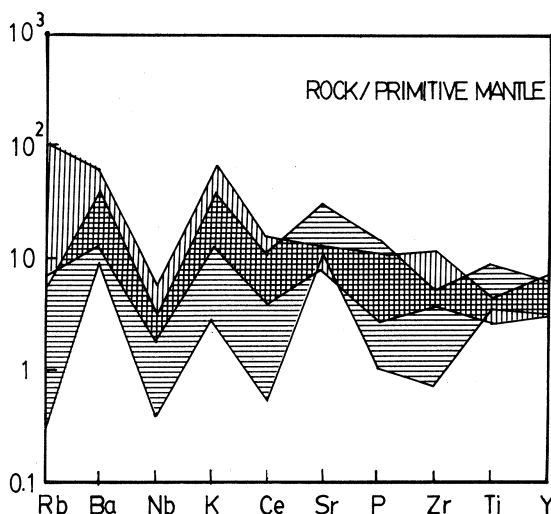
第7図, Rb-K図とRb-Ba図から, 明瞭ではないが初生マグマにおいてカルクアルカリ系列の方がソレイト系列よりRb/Ba, K/Baが富んでいた可能性が指摘できる。

また, 第8図においてカルクアルカリ系列の方がソレイト系列より明らかに含有量が高い方へシフトしている。マントルと平衡に共存する液体中のNi量は300~500ppm<sup>11)</sup>であるのに対して, 本火山群噴出物中にはせいぜい100ppmのNiしか含まれない。したがって, この差が早期分別機構の差か, あるいは初生マグマ組成の相違なのか, 判断がつかない。

## § 8 那須火山群噴出物の分化機構

Eグループ以外のソレイト系列岩は岩石記載ではマグマの混染作用や混合作用の跡が認められないものが多く, ほぼ同様の化学組成の初生マグマからの結晶分化作用によって導かれたと考えて矛盾はない。一方カルクアルカリ系列岩はbasic inclusionを含んだり, 非平衡斑晶組み合わせをもつ岩石がほとんどであることから, 苦鉄質マグマと珪長質マグマの混合により生

じた可能性が高い。苦鉄質マグマとしては、ソレアイト系列のものとは異なった組成のマグマである可能性が高い。珪長質側の端成分としては、1. 地殻の部分熔融物  
2. ソレアイト系列の分化物 3. カルクアルカリ系列の分化物 が考えられる。第9図に本火山群噴出物と一の目瀉の下部地殻由来捕獲岩のインコンパティブル元素の始源マントル規格化パターン<sup>12)</sup>を示した。この図をみる限りでは下部地殻物質は端成分である可能性は弱い。また、§7からソレアイトの分化物との混合の可能性も低い。今のところカルクアルカリ系列の分化物が珪長質側の端成分である可能性が高い。



第9図 始源マントルによるインコンパティブル元素規格化パターン。  
縦線：本論文分析値の占める範囲，  
横線：一の目瀉苦鉄質捕獲岩の占める範囲（青木他，1986）<sup>12)</sup>。

## § 9. ま と め

- 1) 本火山噴出物のソレアイト系列とカルクアルカリ系列は各々化学組成が異なる初生マグマから生じた可能性が高い。
- 2) Eグループ以外のソレアイト，カルクアルカリ両系列の岩石は主に結晶分化作用によりデイサイトまで分化しているとして矛盾はない。また，カルクアルカリ系列は分化物の中でインターナルミキシングしている可能性が高い。
- 3) 多くの組成変化図上でソレアイト，カルクアルカリ系列を越えて地質グループ毎に組成の類似性が認められた。

本研究にあたり，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ニンググループの皆様，東北大学サイクロトロンRIセンターの中村尚司教授，山寺亮博士ならびに宮田孝元氏をはじめとする職員の方々には試料の放射化ならびに測定にあたって御世話になった。同岩石鉱物鉱床学教室の大沼晃助教授，藤巻宏和博士には諸般にわたって御協力頂いた。なお，本研究の一部に文部省科学研究費補助金(Nos.61113003, 62103003)



を使用した。以上の方々，ならびに当局に深謝する。

### 参 考 文 献

- 1) 中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義: 岩鉱 **81** (1986) 471.
- 2) 巽 好幸: 火山第2集 **30** (1986) 153.
- 3) K. Notsu, I. Kita, and T. Yamaguchi: Geophys. Res. Lett, **12** (1985) 365.
- 4) 伴 雅雄: 岩鉱 **82** (1987) 151.
- 5) M. Sakuyama: J. Volcanol. Geotherm. Res. **5** (1979) 179.
- 6) T. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki: J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. **81** (1986) 406.
- 7) 石川賢一, 蟹沢聰史: 岩鉱 **81** (1986) 492.
- 8) J. B. Gill: *Orogenic andesites and plate tectonics* (Springer-Verlag, 1981) p.390.
- 9) A. Miyashiro: Am. J. Sci. **274** (1974) 321.
- 10) Y. Kawano, K. Yagi and K. Aoki: Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **7** (1961) 1.
- 11) H. Sato: Lithos **10** (1977) 113.
- 12) 青木謙一郎, 吉田武義: 核理研研究報告 **19** (1986) 279.
- 13) Y. Masuda and K. Aoki: Earth Planet. Sci. Lett. **44** (1979) 139.

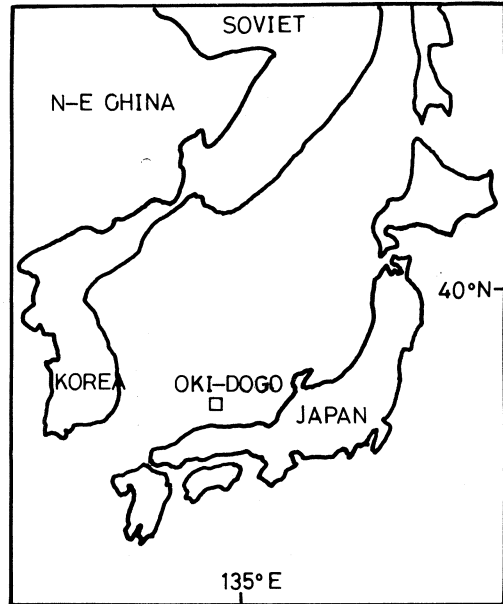
# 隠岐島後に産するアルカリ 火山岩類の地球化学的研究

理学部地学

徐 紅・吉田武義・青木謙一郎

## § 1. まえがき

隠岐群島は島根半島の北方約70kmの日本海上にあって(第1図), 点在する大小の島々と岩礁からなる。島後は本群島のなかで最大の島であり, 直径17~18kmのほぼ円形の島である。その海岸線の多くは断崖絶壁からなる。隠岐島後を構成する岩石は主に先第三紀の基盤岩類, 第三紀と第四紀の火山岩類と堆積岩類より構成されている。島後の地質については山上<sup>1)</sup>以来多数の研究がなされ, 特にTomita<sup>2)</sup>とUchimizu<sup>3)</sup>は詳細な火山地質学と岩石学的研究を行い, 当島の岩石学的研究の基礎を確立した。その後, 島後のアルカリ玄武岩中に見出される超塩基性岩包有物の研究もなされた<sup>4,5)</sup>。しかしながら, 島後に産出する火山岩類についての詳細な造岩鉱物学的研究と微量元素組成の研究はまだまだ不十分であり, 各火山岩類間の成因的關係や, アルカリ玄武岩類の生成, 分化等に関する問題については十分に論じられ



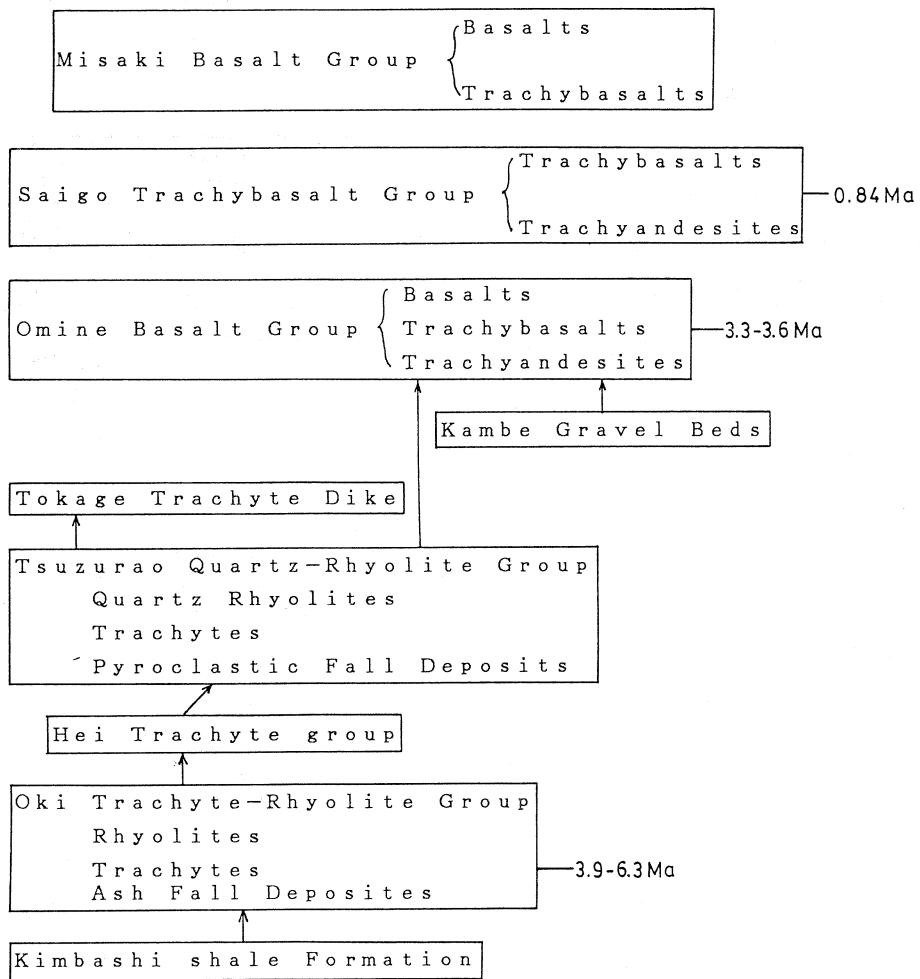
第1図 隠岐島後の位置図。

ていない。近年, 大久保ら<sup>6)</sup>, 山崎<sup>7)</sup>, 石田<sup>8)</sup>等の研究により, 新第三系の層序についていくつかの新知見が得られた。その成果の一つとして, Uchimizu (1966)により西郷粗面玄武岩グループに属するとされていた島後西海岸のアルカリ玄武岩類が実際には中新世に活動したものであることが明らかにされたことが挙げられる。これらの玄武岩質岩についての詳しい岩石学的研究はまだ報告されていない。本論では, 隠岐島後に産する代表的なアルカリ火山岩類について, 光量子放射化法などを用いてなされた岩石学的ならびに地球化学的研究の結果を報告

する。

§ 2. 地質概説

隠岐島後の基盤岩類は先第三紀の珪長質岩類と片麻岩類から構成されており、主に島の北東地域に露出する。新生代火山活動は第三紀の中新世から第四紀にかけて頻繁に起こっている。中新世に活動した火山岩類は主にカルクアルカリ岩系列の安山岩と流紋岩であるが、アルカリ岩系列の苦鉄質岩もある。鮮新世以降に活動した火山岩類はすべてアルカリ岩系列のもので、



第2図 隠岐島後鮮新世以降に噴出した火山岩類の層序。  
 (Uchimizu (1966)を倉沢<sup>9)</sup>とKaneoka *et al.*<sup>10)</sup>  
 に従がい一部修正)

様々の苦鉄質岩類と珪長質岩類からなる。カルクアルカリ岩は一般に変質作用を被り、分布も限られているので、今回はアルカリ岩類のみを研究の対象とした。

隠岐島後のアルカリ岩類は中新世とそれ以後の大きく二期に分かれて活動し、その岩石の性格は後述するように明らかに異なる。後者は更にいくつかのステージに分かれて活動し、野外の産状と同位体年代の結果から、七つのグループに区分された(第2図)。

#### 1) 後期中新世に活動したアルカリ火山岩

主に隠岐島後の西海岸の元島や、長尾田あたりに分布するが、西郷湾北部の飯田付近にも同質の岩石がわずかながら認められる。石田(1985)が区分した長尾田粗面安山岩部層に属し、ここでは長尾田(粗面玄武岩-粗面安山岩)グループと呼ぶことにする。岩石は粗面玄武岩と粗面安山岩からなり、溶岩流、火山碎屑岩類あるいは岩脈として産する。

#### 2) 鮮新世以降に活動したアルカリ火山岩

##### a) 隠岐(粗面岩-流紋岩)グループ

本岩は溶岩流あるいは火山碎屑岩として島の周辺部に産する。粗面岩とアルカリ流紋岩より構成され、斑状組織を示すものと無斑晶質のもの両方が認められる。流紋岩はときに流理構造を示し、その底部に黒曜岩がしばしば見出される。

##### b) 平(粗面岩)グループ

岩石は普通、岩床あるいは岩脈として隠岐グループの岩層を貫いており、斑状で、粗粒のカリ長石斑晶を含んでいる。

##### c) 葛尾(石英流紋岩)グループ

火山碎屑岩類ならびに溶岩流として産し、島後の中部と北東地域に分布する。産状により更に上部層と下部層に分けられる。下部層は石英流紋岩の火山碎屑岩であり、上部層は粗面岩～石英流紋岩質の溶岩流や岩床より構成されている。石英流紋岩には多量の石英斑晶が含まれている。

##### d) とかげ粗面岩

本岩は岩脈として葛尾山の南東約500mの山頂上にあり、葛尾グループの溶岩を貫いている。岩石は緑色多孔質な塊状岩石であり、アルカリ長石斑晶に富んでいる。

##### e) 大峯(アルカリ玄武岩)グループ

アルカリ玄武岩、粗面玄武岩と粗面安山岩からなり、大峯山や、大満寺山などのいくつかの地域に分布している。しばしば岩石中に少量の石英と長石の捕獲結晶が認められる。稀にかんらん岩質あるいははんれい岩質の捕獲岩が認められる。

## f) 西郷(粗面玄武岩)グループ

粗面玄武岩と粗面安山岩より構成され、主に南東部の西郷町周辺に露出している。粗粒ないし細粒の岩石で、多量のかんらん石斑晶を有する。ときに少量の石英や長石の捕獲結晶が見られる。

## g) 岬(アルカリ玄武岩)グループ

アルカリ玄武岩と粗面玄武岩を含み、溶岩流と火山砕屑岩として島後南部の岬地域に産する。本グループに属する岩石は概して新鮮で塊状の岩石であり、かんらん石に富んでいる。石英や斜長石の捕獲結晶は含まれない。

## 3) 岩石記載

## a) 命名法

島後に産するアルカリ火山岩類の命名にあたってはDI(分化指数)値を用いた。DIが35以下の岩石がアルカリ玄武岩、DI = 35 - 45が粗面玄武岩、DI = 45 - 65が粗面安山岩、DIが65以上のものが粗面岩と流紋岩である。粗面岩と流紋岩の区分にあたってはSiO<sub>2</sub>(wt.%)を用いて、72%以上の岩石を流紋岩とした。

## b) 岩石記載

島後に産出するアルカリ火山岩類は普通、斑晶質ないしやや斑晶質なものであり、第1表に各グループの代表的な岩石のモード組成を示した。各グループのアルカリ玄武岩と粗面玄武岩にかんらん石は共通の斑晶として認められるが、その量は岩型およびグループによって異なっている。単斜輝石、斜長石はほとんどの粗面玄武岩、粗面安山岩および一部の粗面岩中に斑晶として見出される。アルカリ長石は多くの斑状粗面岩と流紋岩中に斑晶として見られる。磁鉄鉱や、イルメナイトも稀に斑晶鉱物として産出する。

## 1. アルカリ玄武岩

大峯グループと岬グループ中に産する。黒色～褐色塊状の岩石で、かんらん石斑晶に富む。ほかに少量のチタン普通輝石、斜長石と磁鉄鉱を斑晶鉱物として含むこともある。一部のかんらん石は周囲や割れ目にそってイデイングス石化している。新鮮なかんらん石は弱い累帯構造を示し、ときに自形のクロムスピネル結晶を包有する。輝石と斜長石は半自形を呈する。磁鉄鉱は概して他形である。石基鉱物はかんらん石、チタン普通輝石、磁鉄鉱、イルメナイトおよび燐灰石より構成される。

## 2. 粗面玄武岩

長尾田グループ、大峯グループ、西郷グループおよび岬グループ中に産する。粗粒ないし細

粒塊状の岩石であり、含んでいる斑晶鉱物はアルカリ玄武岩の場合とほぼ同じである。但し、長尾田グループの岩石には紫蘇輝石の斑晶も見出される。かんらん石は一般に変質が進んでいる。単斜輝石の一部には砂時計構造を示すものがある。斜長石は半自形柱状の斑晶が多く、外縁部に顕著な累帯構造を示すものもある。石基鉱物としては長尾田グループの岩石中に稀にピジョン輝石が認められるがそれ以外はアルカリ玄武岩の場合と同じである。

### 3. 粗面安山岩

長尾田グループ、大峯グループと西郷グループ中に認められるが、その量はごくわずかである。斑状ないし無斑晶質の塊状岩石であり、斑晶としては主に単斜輝石、斜長石および少量のかんらん石を有し、稀に黒雲母も含まれる。長尾田グループの岩石中に紫蘇輝石斑晶も認められる。かんらん石はほとんどが変質している。輝石は半自形結晶で、弱い累帯構造を示す。黒雲母は半自形ないし他形で、暗褐色～褐色の多色性を示す。石基鉱物は単斜輝石、斜長石、カリ長石、少量のかんらん石、磁鉄鉱、イルメナイトおよび燐灰石があり、ときに紫蘇輝石や、黒雲母もある。

### 4. 粗面岩

隠岐グループ、葛尾グループ、平グループおよびとかけ粗面岩中に産する。斑晶鉱物の組み

第1表 代表的な岩石のモード組成。

Rock Groups	Nagaoda				Oki				Hei			Tokage
	TB	TB	TA	TA	T	T	R	R	T	T	T	T
Sample No.	1213	1217	1219	1218	1222	1312	1404	1422	0814	0816	1126	1030
Olivine	0.09	0.91	0.14	—	—	—	—	—	0.98	—	—	—
Orthopyroxene	—	—	2.00	—	0.43	—	—	—	—	—	—	—
Clinopyroxene	7.07	0.43	2.28	1.56	0.21	tr	0.13	—	0.30	0.52	0.07	—
Plagioclase	14.04	0.27	10.61	12.41	1.01	—	—	—	—	—	—	tr
Alkali feldspar	—	—	—	—	2.12	1.10	1.82	4.44	6.25	6.55	5.11	5.78
Opaques	—	—	0.77	0.62	0.36	—	—	0.11	—	—	—	—
Quartz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Xenocrysts	0.33	—	—	1.40	0.57	—	—	—	—	—	—	—
Groundmass	78.48	98.39	84.21	84.02	93.81	98.90	98.06	95.45	92.32	92.96	94.83	94.22

Rock groups	Tsuzurao		Omine				Saigo		Misaki	
	T	R	AB	TB	TB	TA	TB	TB	AB	AB
Sample No.	1112	1108	1023	1104	0817	1205	0709	0710	0911	0912
Olivine	—	—	7.43	2.44	1.59	1.73	3.11	2.12	6.12	10.78
Clinopyroxene	—	—	5.43	4.88	—	0.09	—	1.57	—	—
Plagioclase	—	—	18.36	2.92	—	—	3.27	3.75	—	—
Alkali feldspar	14.40	14.22	—	—	—	—	—	—	—	—
Biotite	—	—	—	—	—	0.73	—	—	—	—
Opaques	—	—	0.86	—	—	—	—	0.06	—	—
Quartz	4.21	6.67	—	—	—	—	—	—	—	—
Xenocrysts	1.38	5.02	5.93	0.36	0.72	—	2.42	1.15	—	—
Groundmass	80.00	94.22	62.00	89.40	97.69	97.46	91.20	91.35	93.88	89.22

AB:alkali basalt; TB:trachybasalt; TA:trachyandesite;  
T:trachyte; R:alkali rhyolite.

合わせにより、更に紫蘇輝石-普通輝石粗面岩、鉄普通輝石粗面岩、ヘデンベルグ輝石粗面岩、Na-rich ヘデンベルグ輝石粗面岩およびサニディン粗面岩に分けられる。

紫蘇輝石-普通輝石粗面岩は隠岐グループに限られる。斑晶鉱物は主に紫蘇輝石、普通輝石、中性長石とアルカリ長石で、少量の磁鉄鉱、イルメナイトと燐灰石を伴う。紫蘇輝石は普通 pale reddish brown ないし pale brownish green の多色性を示し、半自形結晶である。普通輝石は緑色を呈する半自形結晶である。中性長石は半自形柱状結晶が多い。石基鉱物はカリ長石、斜長石、紫蘇輝石、磁鉄鉱、イルメナイトと燐灰石からなり、黒雲母も稀にある。

鉄普通輝石粗面岩も隠岐グループに限られる。斑晶鉱物は鉄普通輝石、アルカリ長石、斜長石で、少量のかんらん石、磁鉄鉱を伴う。かんらん石は完全に蛇紋石類鉱物に変質している。鉄普通輝石は pale brownish ないし pale green の多色性と弱い累帯構造を示す。長石は自形ないし半自形結晶で、ときにアルカリ長石が斜長石のリムをなすことがある。石基鉱物は主に鉄普通輝石、斜長石、アルカリ長石、磁鉄鉱とイルメナイトからなり、黒雲母や、石英を伴うこともある。

ヘデンベルグ輝石粗面岩は平グループ中に産する。アルカリ長石が主な斑晶で、そのほかに少量のヘデンベルグ輝石とかんらん石を伴う。稀に磁鉄鉱も斑晶鉱物として認められる。かんらん石は概して変質している。ヘデンベルグ輝石は brownish green ないし pale green の弱い多色性を示す半自形結晶であり、アルカリ長石は顕著な累帯構造を示す自形ないし半自形結晶である。石基鉱物はヘデンベルグ輝石、アルカリ長石、磁鉄鉱と燐灰石より構成される。

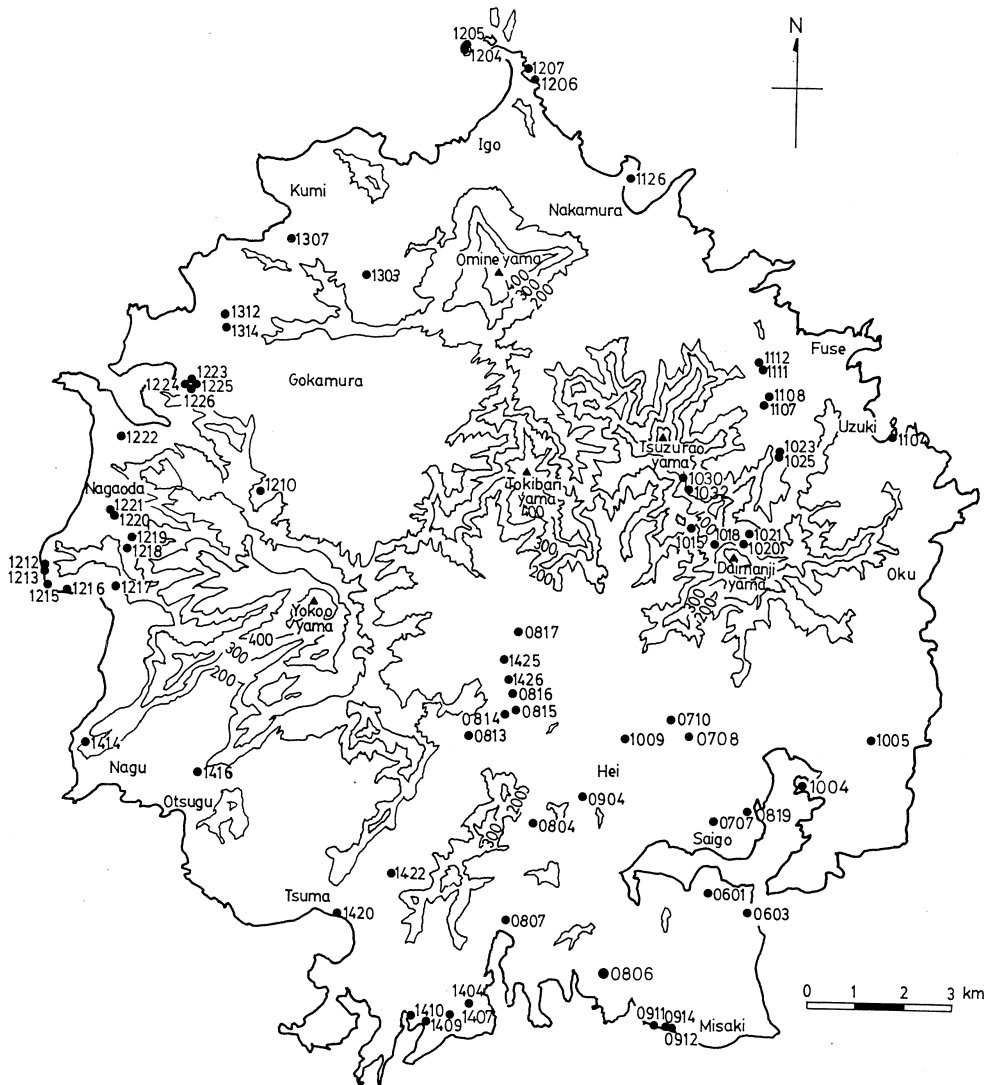
Na-rich ヘデンベルグ輝石粗面岩はとかけ粗面岩岩脈を構成する多孔質緑色の岩石であり、アルカリ長石が主な斑晶である。少量の中性長石もあるが、普通はアルカリ長石のリムを持つ。稀に磁鉄鉱の斑晶が見出される。石基鉱物はアルカリ長石、Na-rich ヘデンベルグ輝石、磁鉄鉱と燐灰石より構成される。またネフェリンの六面体仮像がしばしば認められる。

サニディン粗面岩は平グループ、葛尾グループと隠岐グループ中に含まれる。斑晶鉱物はほとんどアルカリ長石であり、磁鉄鉱が稀に見出される。アルカリ長石は普通自形であるが、融食形を呈するものもある。石基はアルカリ長石、石英、磁鉄鉱、イルメナイトと少量の黒雲母、燐灰石より構成される。

## 5. 流紋岩

島後の流紋岩にはアルカリ流紋岩と石英流紋岩とがある。前者は隠岐グループに産し、後者は葛尾グループ中に産する。

アルカリ流紋岩は普通、白ないし淡褐色を呈し、多孔質ないし塊状の岩石である。ガラス質



第3図 分析試料の採取地点。

のものや斑晶質のものもあり、しばしば流理構造を示す。斑晶鉱物はほとんどアルカリ長石で、稀に磁鉄鉱と石英が認められる。石基鉱物は主にアルカリ長石、石英、燐灰石、磁鉄鉱であり、スフェンも稀に認められる。

石英流紋岩はガラス質ないし完晶質であり、完晶質のものには石英とアルカリ長石の斑晶が含まれている。稀に曹閃石と磁鉄鉱も斑晶鉱物として産出する。石基鉱物は主にアルカリ長石、石英からなり、少量の燐灰石、角閃石と磁鉄鉱を伴う。



第2表 隠岐島後アルカリ

Sm.No	Sm.Name	DI	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
1412	OM01AB	34	44.98	2.62	14.46	3.03	6.68	0.16	10.78	9.09	4.22	0.88	2.24	0.29	0.58	100.01
1206	OM02TB	38	45.43	2.72	15.07	3.30	6.00	0.16	9.64	8.86	4.50	1.22	2.23	0.25	0.62	100.00
1020	OM03AB	33	47.07	2.12	14.73	2.41	8.88	0.18	8.09	9.54	3.15	1.08	1.51	0.87	0.36	99.99
1025	OM04TB	36	47.24	2.16	14.23	2.14	9.37	0.18	7.90	9.07	3.42	1.73	1.44	0.71	0.42	100.01
1104	OM05TB	36	47.46	2.53	15.22	2.83	8.04	0.17	7.95	8.98	2.99	1.74	0.78	0.69	0.62	100.00
1021	OM06TB	35	47.47	2.16	14.45	2.18	9.24	0.18	8.47	8.40	3.30	1.33	1.56	0.85	0.41	100.00
1023	OM07AB	34	47.51	2.14	14.47	2.23	9.27	0.18	8.27	9.19	3.19	1.33	1.61	0.21	0.40	100.00
1411	OM08TB	39	48.52	2.01	14.41	3.07	7.01	0.14	10.49	7.08	3.63	1.47	1.51	0.40	0.37	100.01
1401	OM09TB	37	48.76	1.88	13.57	2.23	7.61	0.15	12.06	7.29	3.40	1.40	1.01	0.29	0.35	100.00
1405	OM10TB	38	48.92	1.91	14.04	2.60	7.21	0.15	11.48	7.30	3.43	1.42	0.82	0.37	0.35	100.00
1121	OM11TB	38	49.00	1.94	13.47	2.03	7.76	0.15	11.76	7.25	3.36	1.44	1.28	0.20	0.36	100.00
1125	OM12TB	39	49.19	1.98	14.28	2.80	6.91	0.15	10.93	7.51	3.54	1.44	0.73	0.17	0.38	100.01
0819	OM14TA	45	48.28	2.66	16.05	4.30	5.50	0.15	5.97	7.86	4.10	1.78	1.40	1.40	0.56	100.01
0817	OM15TB	40	46.90	3.13	16.32	3.01	7.42	0.16	6.92	7.73	3.96	1.06	1.82	0.92	0.64	99.99
0911	MS01TB	35	44.90	2.07	15.16	3.86	6.22	0.17	9.89	9.39	3.97	1.51	1.36	1.00	0.50	100.00
0603	MS02AB	33	46.30	2.88	14.31	3.15	7.00	0.17	11.23	9.15	3.16	1.79	0.82	0.63	0.41	100.00
0601	MS03AB	30	46.41	1.90	14.40	2.41	7.71	0.17	11.07	9.20	2.48	1.34	1.62	0.85	0.42	99.98
0912	MS04AB	30	47.00	1.87	14.26	1.90	8.27	0.17	11.36	9.34	2.77	1.55	0.86	0.21	0.42	99.98
0914	MS05AB	32	47.11	2.03	15.08	2.76	7.16	0.17	10.17	9.39	2.60	1.60	1.11	0.32	0.49	99.99
0706	SH01TB	38	47.36	2.65	15.91	2.32	7.92	0.16	7.84	8.29	3.22	1.92	1.54	0.19	0.69	100.01
0710	SH02TB	38	47.57	2.68	16.00	2.05	7.36	0.14	7.63	8.45	3.13	1.83	1.69	0.80	0.67	100.00
0819	SH03TB	38	47.58	2.61	15.85	3.71	7.21	0.17	7.23	8.02	3.37	1.50	1.27	0.77	0.70	99.99
1413	SH04TB	38	47.78	2.59	15.95	2.12	8.50	0.17	7.86	7.95	3.16	1.83	0.92	0.50	0.67	100.00
0708	SH05TB	40	47.85	2.54	15.52	1.82	8.71	0.17	7.85	8.06	3.62	1.89	1.18	0.12	0.67	100.00
1009	SH06TB	43	48.21	2.47	15.33	6.90	4.17	0.16	7.77	8.00	3.68	1.91	0.59	0.18	0.63	100.00
0707	SH07TB	41	48.24	2.51	15.39	2.36	8.14	0.16	7.54	8.24	3.56	1.94	0.80	0.41	0.70	99.99
1215	SH08TA	56	51.56	2.88	13.95	5.67	5.49	0.12	3.19	6.21	3.44	2.96	1.16	2.16	1.22	100.01
1221	NA01TB	35	48.63	1.56	16.60	4.38	4.39	0.23	6.18	9.50	2.89	1.48	1.93	1.84	0.39	100.00
1004	NA02TB	42	50.49	1.05	17.04	3.63	4.28	0.20	4.93	8.26	2.82	2.24	2.26	2.21	0.58	99.99
1212	NA03TB	41	51.92	1.06	16.47	2.38	5.86	0.15	5.86	8.48	3.04	2.47	0.74	1.01	0.55	99.99
1216	NA04TB	38	52.54	1.12	16.82	2.66	5.79	0.14	5.18	9.06	2.89	1.60	0.71	1.15	0.33	99.99
1213	NA05TB	41	53.53	1.03	16.07	2.77	4.90	0.15	5.31	8.90	2.99	1.65	1.44	0.94	0.32	100.00
1217	NA06TB	40	51.82	1.10	17.01	2.86	5.87	0.14	5.22	8.51	2.83	2.36	0.72	1.01	0.56	100.01
1220	NA07TA	46	51.87	1.17	19.98	3.99	2.23	0.08	3.39	8.41	3.10	2.64	1.06	1.67	0.41	100.00
1219	NA08TA	64	59.94	1.06	16.12	2.80	3.76	0.09	2.31	4.61	3.59	3.30	0.99	1.04	0.38	99.99
1218	NA09-T	74	63.44	0.91	16.46	3.71	1.74	0.05	0.79	3.83	3.79	3.83	0.54	0.63	0.29	100.01
1307	OK01-T	84	64.17	0.96	16.73	2.31	1.90	0.06	0.57	1.94	4.71	5.37	0.59	0.48	0.21	100.00
1207	OK02-T	86	64.57	0.50	15.19	1.40	3.36	0.14	0.19	1.50	4.24	6.30	2.09	0.49	0.04	100.01

OM: 大峯グループ, MS: 岬グループ, SH: 西郷グループ,  
 NA: 長尾田グループ, OK: 隠岐グループ, HI: 平グループ,  
 TK: とかげグループ, TS: 葛尾グループ。

### § 3. 試料の分析方法

島後に産出するアルカリ岩のうち、75試料について蛍光X線分析法により主成分元素の分析を行った。分析試料を採取した地点を第3図に示す。主成分元素のうち、Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oについては炎光光度法、FeOは過マンガン酸カリ滴定法、H<sub>2</sub>O±については重量法を用いた。得られた主成分分析結果を第2表に示す。また、主成分分析を行った試料のうち33個の試料については、光量子放射化分析法<sup>11)</sup>によって、Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Zn, ZrおよびYの13微量元素の定量を行った。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、30 MeVの加速電子を用いた。また、Baはフレイムレス原子吸光法<sup>12)</sup>により定量した。分析結果を第3表に示す。

## 火山岩類の主成分化学組成

Sm.No.	Sm. Name	DI	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
1414	OK03-T	85	64.95	0.73	16.27	1.87	1.93	0.08	0.75	1.89	4.27	6.12	0.57	0.45	0.12	100.00
1223	OK04-T	83	65.02	0.79	15.99	1.46	2.17	0.06	0.67	2.06	3.82	5.89	1.86	0.07	0.14	100.00
1222	OK05-T	85	65.38	0.69	15.77	1.12	2.23	0.06	0.66	1.71	3.84	5.98	2.18	0.28	0.11	100.01
1225	OK06-T	88	66.24	0.48	15.41	1.01	2.10	0.09	0.34	1.22	4.03	6.29	2.26	0.47	0.07	100.01
1210	OK07-T	90	66.61	0.52	15.96	1.75	1.27	0.03	0.30	1.14	4.42	6.12	1.26	0.55	0.08	100.01
1032	OK08-T	93	66.98	0.55	18.31	0.68	0.28	-	0.06	0.63	5.00	6.28	0.35	0.86	0.01	99.99
1204	OK09-T	92	66.99	0.42	15.68	1.58	1.27	0.06	0.21	0.89	4.71	6.24	0.56	1.35	0.04	100.00
1226	OK10-T	91	67.62	0.39	14.79	1.52	2.58	0.15	0.04	0.54	4.48	5.58	2.14	0.15	0.02	100.00
1005	OK11-T	92	67.82	0.44	16.83	2.11	0.15	0.02	0.09	0.48	4.34	5.99	1.03	0.68	0.02	100.00
1312	OK12-T	90	68.48	0.61	16.73	1.22	0.69	0.03	0.18	1.20	4.18	5.95	0.19	0.46	0.08	100.00
1314	OK13-T	92	68.71	0.54	16.57	1.31	0.21	0.05	0.11	0.80	4.24	6.25	0.72	0.48	0.01	100.00
1416	OK14-T	94	69.54	0.40	16.32	0.78	0.31	0.01	0.08	0.74	4.45	6.41	0.85	0.10	0.01	100.00
1410	OK15-R	94	71.80	0.20	15.52	0.98	0.18	0.01	0.02	0.43	4.21	5.28	0.92	0.45	-	100.00
1422	OK16-R	94	72.54	0.22	14.34	1.49	0.38	0.01	0.03	0.63	4.15	5.59	0.45	0.16	0.00	99.99
1420	OK17-R	95	72.59	0.19	14.70	0.83	0.31	-	-	0.64	4.41	5.51	0.19	0.63	-	100.00
1409	OK18-R	94	73.19	0.16	13.76	2.42	0.23	0.02	0.03	0.27	3.57	4.95	0.98	0.42	-	100.00
0806	OK19-R	94	73.48	0.15	13.30	1.21	1.23	0.07	-	0.65	4.35	5.12	0.39	0.05	-	100.00
1404	OK20-R	95	74.07	0.15	13.30	1.90	0.32	0.03	0.02	0.32	3.93	5.13	0.50	0.32	-	99.99
1407	OK21-R	96	74.34	0.14	13.13	1.76	0.35	0.02	0.05	0.33	4.02	5.11	0.52	0.22	-	99.99
0804	OK22-R	96	74.67	0.14	13.27	1.34	0.23	0.02	0.07	0.30	3.90	5.22	0.58	0.26	0.00	100.00
1303	OK23-R	96	75.84	0.12	13.06	0.45	0.69	-	0.02	0.32	4.10	4.95	0.19	0.26	-	100.00
0807	OK24-R	97	75.92	0.15	13.57	0.23	0.23	-	0.01	0.31	4.08	5.16	0.22	0.10	-	99.98
1426	HI01-T	91	66.11	0.42	14.47	3.51	1.66	0.22	0.08	1.07	4.68	5.41	1.52	0.83	0.02	100.00
1425	HI02-T	86	64.34	0.47	14.59	3.26	2.23	0.18	0.20	1.85	3.99	5.67	2.92	0.27	0.04	100.01
0813	HI03-T	88	64.42	0.51	14.74	3.69	2.23	0.20	0.20	1.08	4.49	5.60	0.92	1.88	0.04	100.00
0815	HI04-T	89	64.62	0.45	14.26	3.65	1.97	0.16	0.08	1.53	4.58	5.46	1.40	1.81	0.03	100.00
0814	HI05-T	89	65.33	0.45	14.48	3.66	2.06	0.16	0.15	1.21	4.48	5.53	0.93	1.52	0.03	99.99
0904	HI06-T	93	68.92	0.52	16.79	0.79	0.54	0.01	0.09	0.67	4.58	6.29	0.46	0.29	0.04	99.99
0816	HI07-T	95	70.41	0.42	15.73	1.23	0.55	0.05	0.02	0.35	4.59	5.92	0.52	0.18	0.02	99.99
1126	HI08-T	95	71.00	0.46	15.66	0.81	0.17	0.00	0.05	0.41	4.42	5.93	0.58	0.50	0.00	99.99
1030	TK01-T	90	61.00	0.23	17.54	4.05	1.98	0.18	0.11	1.02	6.79	5.32	1.37	0.40	0.01	100.00
1112	TS01-T	87	65.93	0.52	12.78	2.48	4.22	0.25	0.16	0.58	4.04	5.03	3.69	0.28	0.05	100.01
1018	TS02-T	84	65.95	0.55	13.05	1.92	5.00	0.22	0.27	0.48	3.16	5.30	3.85	0.18	0.07	100.00
1107	TS03-T	87	67.68	0.49	12.47	1.84	4.44	0.19	0.06	1.35	4.44	4.52	2.29	0.19	0.04	100.00
1108	TR04-R	87	72.68	0.38	12.06	1.64	3.32	0.11	0.23	0.83	3.51	4.14	0.84	0.25	0.02	100.01
1015	TS05-R	94	74.97	0.25	11.59	3.22	0.84	-	0.05	0.13	3.10	4.56	0.80	0.49	-	100.00
1111	TS06-R	94	75.52	0.10	12.60	0.81	0.74	0.02	0.07	0.47	3.39	4.72	1.16	0.40	-	100.00

## § 4. 全岩化学組成

岩石全体としてはSiO<sub>2</sub>に対してアルカリの値が高く、珪酸-アルカリ図上でほとんどの岩石はアルカリ岩の領域に点示される(第4図)。ただし、長尾田グループのものと葛尾グループのものには高アルミナ玄武岩領域に点示されるものもある。SiO<sub>2</sub>の増加に伴って、苦鉄質岩と粗面岩ではアルカリが増加するトレンドを示すが、流紋岩になると減少し始める。

DI-酸化物図上(第5図)ではグループごとの差が見られる。後期中新世に活動した長尾田グループの火山岩類は鮮新世以降に活動した苦鉄質アルカリ火山岩に比べると、FeO\*, TiO<sub>2</sub>の値がより低いのが特徴であり、DIの増加に従ってSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oが増加するが、TiO<sub>2</sub>, FeO\*, MgO, CaOは減少してゆく。一方、鮮新世以降に活動したアルカリ火山岩類を見ると、苦鉄質岩類と珪長質岩類との間に組成のギャップがはっきり認められる。全体としてはDIの増加に伴って、SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oは増加し、MgOとCaOは減少する傾向が見られる。その他の元素については、苦鉄質岩ではDIの増加に従ってTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が増加し、FeO\*はほぼ一定である。珪長質岩では、TiO<sub>2</sub>がDIの増加に伴い減少し、FeOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はば

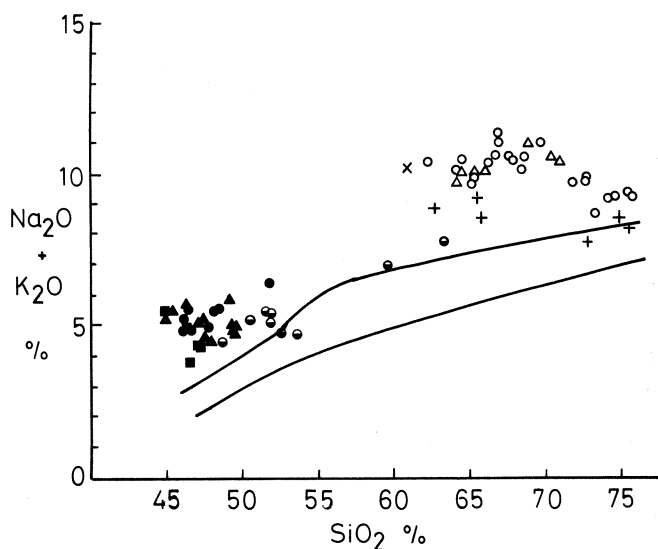
第3表 隠岐島後アルカリ火山岩類の微量成分元素組成。

No.	2	3	5	6	10	13	14	17	18	19	25	26	27	28	29	30	31
No.	1206	1020	1104	1021	1405	0819	0601	0912	0914	1009	0707	1215	1221	1004	1212	1216	
Sm. Name	OM02TB	OM03AB	OM05TB	OM06TB	OM10TB	OM14TA	OM15TB	MS03AB	MS04AB	MS05AB	SH06TB	SH07TB	SH08TA	NA01TB	NA02TB	NA03TB	NA04TB
D. I.	38	33	36	35	38	45	40	30	30	32	43	41	56	35	42	41	38
SiO <sub>2</sub>	45.43	47.07	47.46	47.47	48.92	48.28	46.90	46.41	47.00	47.11	48.21	48.24	51.56	48.63	50.49	51.92	52.54
ppm																	
Ba#	538	323	690	483	504	521	860	287	414	1133	578	908	1382	446	802	714	39.5
Ce	71.3	37.4	59.3	48.3	42.5	72.4	85.8	50.4	44.7	51.0	57.1	49.8	117	35.3	37.0	21.3	28.8
Co	44.7	46.3	44.0	45.5	52.2	36.5	39.0	52.8	53.0	43.5	46.6	44.3	26.1	28.4	26.6	27.9	24.1
Cr	185	244	173	307	433	139	109	574	534	406	165	184	15.2	104	46.9	131	59.9
Cs	1.78	—	—	0.80	0.29	1.99	2.94	0.31	0.16	0.41	0.69	0.18	0.16	0.46	0.63	0.80	—
F*	1006	—	934	783	—	1033	1264	607	772	—	843	886	1215	679	—	—	611
Nb	56.7	30.2	50.9	36.5	35.4	52.3	63.8	39.1	37.6	42.8	45.2	48.5	49.0	4.8	6.9	6.4	5.6
Ni	112	66.9	154	166	426	127	117	265	105	135	76.6	166	3.6	20.7	39.6	24.8	10.3
Rb	15.1	12.7	35.9	34.6	31.4	75.7	185	30.3	39.0	42.4	16.6	34.5	58.2	20.3	31.9	50.8	22.8
Sc	23.8	12.9	29.0	28.7	18.7	24.6	24.3	26.0	22.4	13.9	16.5	32.6	25.1	26.6	23.3	21.0	23.1
Sr	728	431	660	520	535	707	843	625	561	681	631	1296	620	465	751	632	548
Y	25.2	23.6	25.8	26.0	19.0	26.4	29.2	26.5	23.9	22.1	24.9	25.1	33.8	22.4	17.6	18.3	17.7
Zn	72	34	36	97	79	71	51	59	40	72	157	24	110	16	33	34	39
Zr	188	110	160	139	143	227	232	136	137	162	161	169	287	175	145	121	107

No.	32	34	35	36	37	40	48	52	58	63	66	68	69	70	73	75
No.	1213	1220	1219	1218	1307	1223	1312	1422	0804	0813	0904	1126	1030	1112	1108	1111
Sm. Name	NA05TB	NA07TA	NA08TA	NA09-T	OK01-T	OK04-T	OK12-T	OK16-R	HI03-T	HI06-T	HI08-T	TK01-T	TS01-T	TR04-R	TS06-R	
D. I.	41	46	64	74	84	83	90	94	96	88	93	95	90	87	87	94
SiO <sub>2</sub>	53.53	51.87	59.94	63.44	64.17	65.02	68.48	72.54	74.67	64.42	68.92	71.00	61.00	65.93	72.68	75.52
ppm																
Ba#	655	708	996	1127	2537	1189	1199	168	102	90	100	93	80	34.6	108	614
Ce	32.1	36.3	53.8	48.1	116	92.6	86.4	307	109	127	113	63.8	328	204	343	97.0
Co	26.9	25.0	13.3	6.0	3.1	4.3	3.1	1.1	1.4	1.0	3.6	2.8	1.5	1.8	2.3	0.4
Cr	135	132	229	9.5	6.5	22.2	8.4	10.8	7.4	4.4	9.1	8.1	4.0	6.9	1.8	3.8
Cs	0.98	0.95	1.62	1.91	0.12	1.53	0.39	0.62	1.00	—	0.23	0.22	4.33	—	—	1.04
F*	491	792	910	900	990	1019	808	1329	112	1082	453	559	219	578	251	—
Nb	5.3	6.5	11.0	10.6	67.8	47.3	41.8	70.9	85.9	65.8	63.3	101	295	121	168	138
Ni	33.2	18.2	3.7	3.6	0.8	5.5	0.3	1.9	1.3	9.0	2.0	0.2	1.0	4.6	2.3	0.7
Rb	39.9	54.3	86.3	104	123	153	151	173	208	111	123	150	286	134	185	300
Sc	18.4	19.9	14.7	14.6	12.6	5.6	7.5	4.0	3.4	10.2	10.7	6.7	3.8	4.4	2.3	1.1
Sr	560	668	444	442	320	215	150	4.1	1.9	2.7	4.1	8.3	22.4	6.2	13.5	5.9
Y	19.1	22.7	25.3	24.1	35.7	31.6	25.0	67.0	36.0	86.8	29.5	41.4	115	53.2	79.5	77.3
Zn	65	85	68	60	141	43	60	91	41	87	117	36	159	162	173	150
Zr	118	128	188	214	587	517	561	481	371	531	522	755	1095	700	1105	388

# : フレームレス原子吸光法

\* : イオン電極法



第4図 珪酸-アルカリ図。

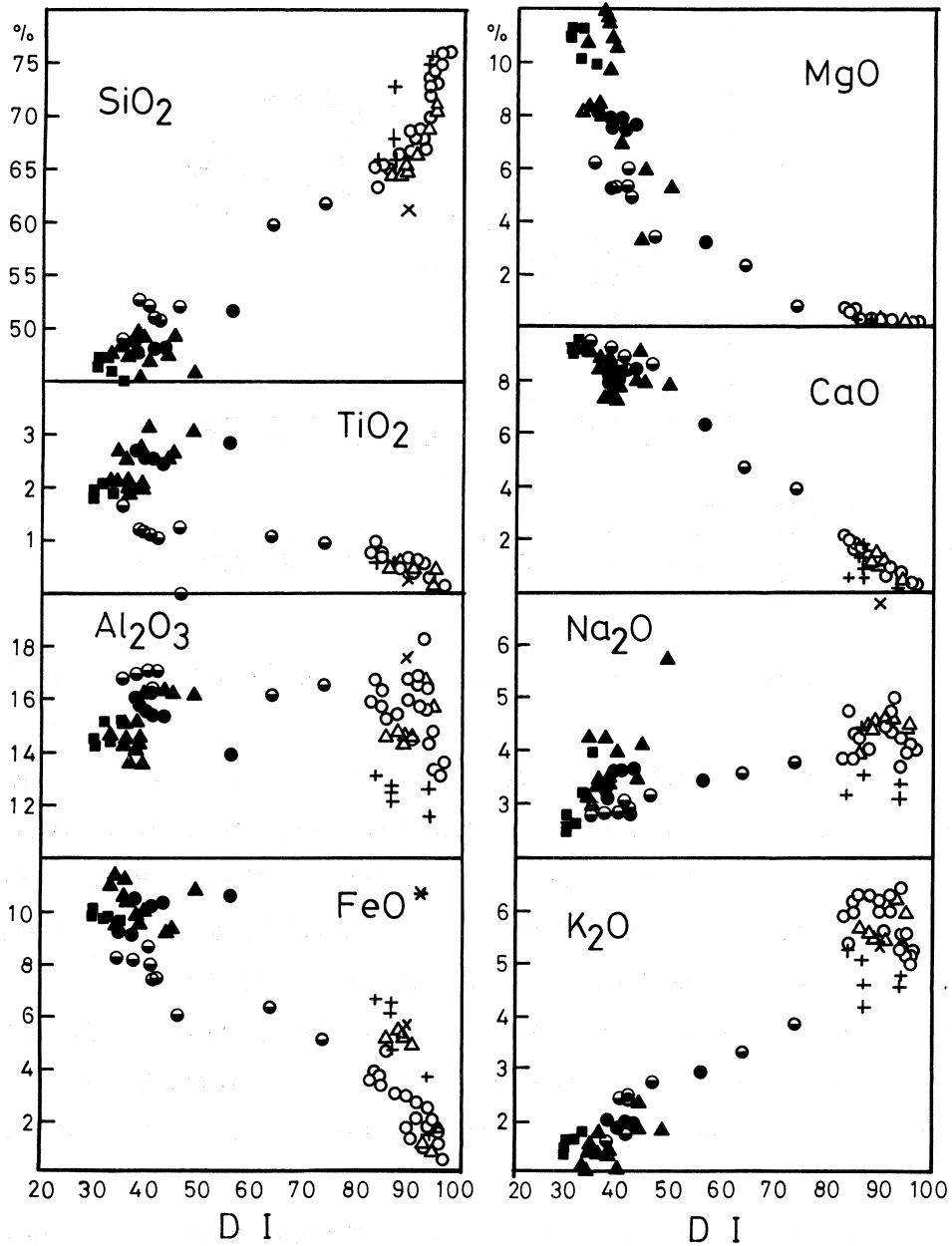
- 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,  
 × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,  
 ■ 岬グループ。

らついている。葛尾グループから平グループ、隠岐グループの順に  $\text{FeO}^*$  が高くなり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が低くなる傾向がある。

後期中新世に活動した長尾田グループに属する苦鉄質岩では、ほとんどの場合ノルム qz が算出される(第6図)。鮮新世以降のアルカリ火山岩では、苦鉄質岩類ではほとんどの岩石がノルム ne を持つが、その量は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}^*/\text{MgO}$  の増加に伴って減少し、最後にはノルム qz が算出されるようになる。珪長質岩類ではすべてノルム qz が算出される(第6図)。全体として、島後のアルカリ火山岩類は Miyashiro<sup>13)</sup> の straddle-B type に属する。

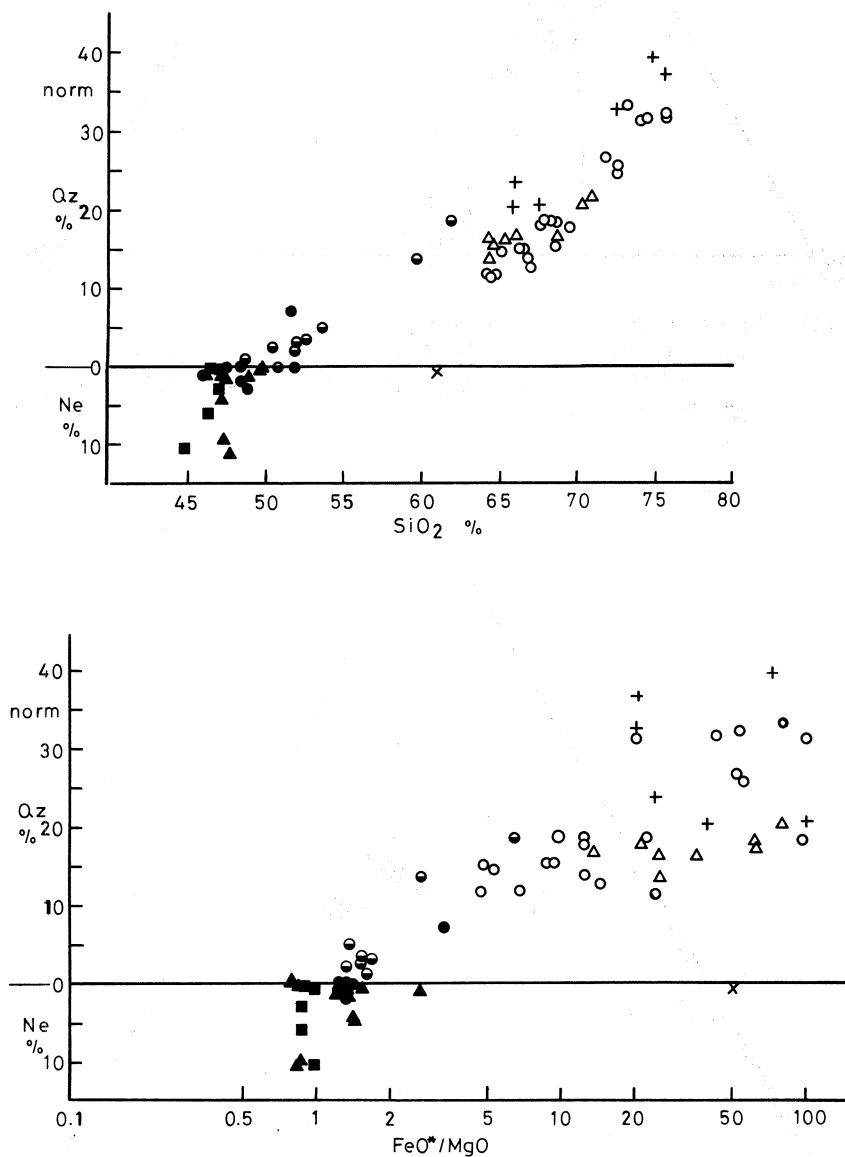
Irvine and Baragar<sup>14)</sup> はアルカリ岩をノルム  $\text{An}-\text{Ab}(\text{Ab}+5/3\text{Ne})-\text{Or}$  三角図上でソーディック系列とポタシック系列とに区分した。島後のアルカリ火山岩類は同図において大部分がポタシック系列の領域に点示されるが、大峯グループの一部にはソーディック系列に属するものがある(第7図)。

長尾田グループの岩石は AFM 図(第8図)において、変化範囲は限られているが、 $\text{FeO}^*$  に濃集せず、アルカリに濃集していく傾向を示す。鮮新世以降の火山岩類では、アルカリ玄武岩から粗面安山岩でわずかに鉄の濃集が見られた後、粗面岩から流紋岩にかけて減少する。



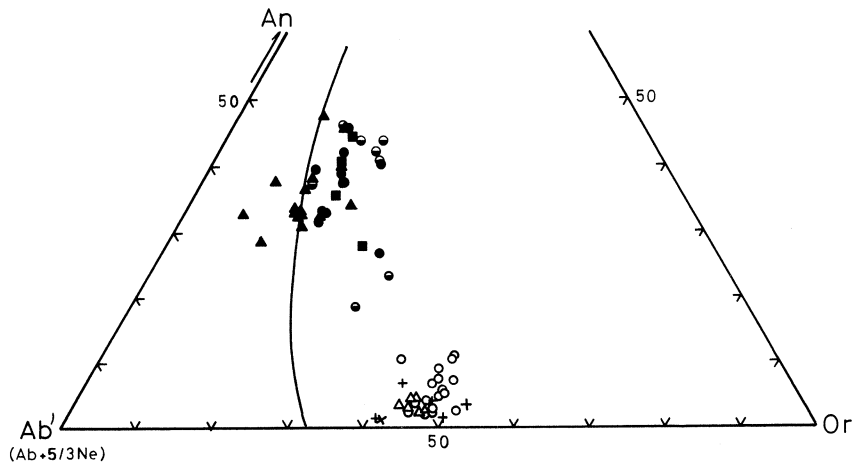
第5図 DI-酸化物図。

- 長尾田グループ,    ○ 隠岐グループ,    △ 平グループ,
- × とかげグループ,    ▲ 大峯グループ,    ● 西郷グループ,
- 岬グループ。



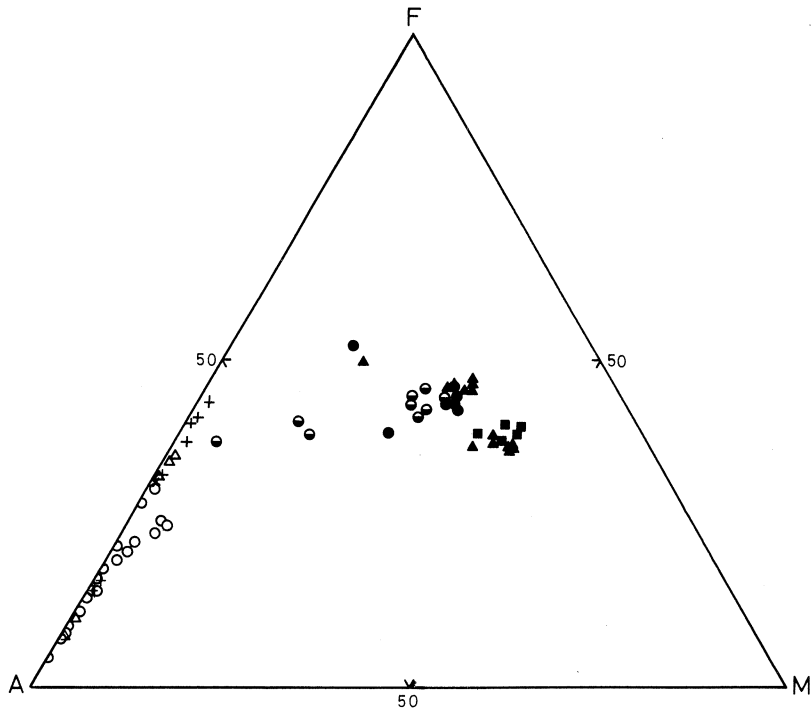
第6図 ノルム組成変化図。

- 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,
- × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,
- 岬グループ。



第7図 An-Ab(Ab + 5/3 Ne)-Or 図。

- 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,
- × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,
- 岬グループ。



第8図 AFM図。

- 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,
- × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,
- 岬グループ。

## § 5. 微量元素組成

SiO<sub>2</sub>-微量元素図(第9図)上では、苦鉄質岩類と珪長質岩類の間にやはり組成のギャップが認められる。Ni, CrやCoというコンパティブル元素はSiO<sub>2</sub>の増加に伴って減少する。その他の微量元素はばらついている。

長尾田グループの組成変化を見ると、最も顕著な特徴はNbの値が非常に低いことである。SiO<sub>2</sub>の増加に従って、SrとBaは一旦増加してから減少し始め、Zr, Y, Rb, NbおよびCeはほぼ一定の値を保つ。

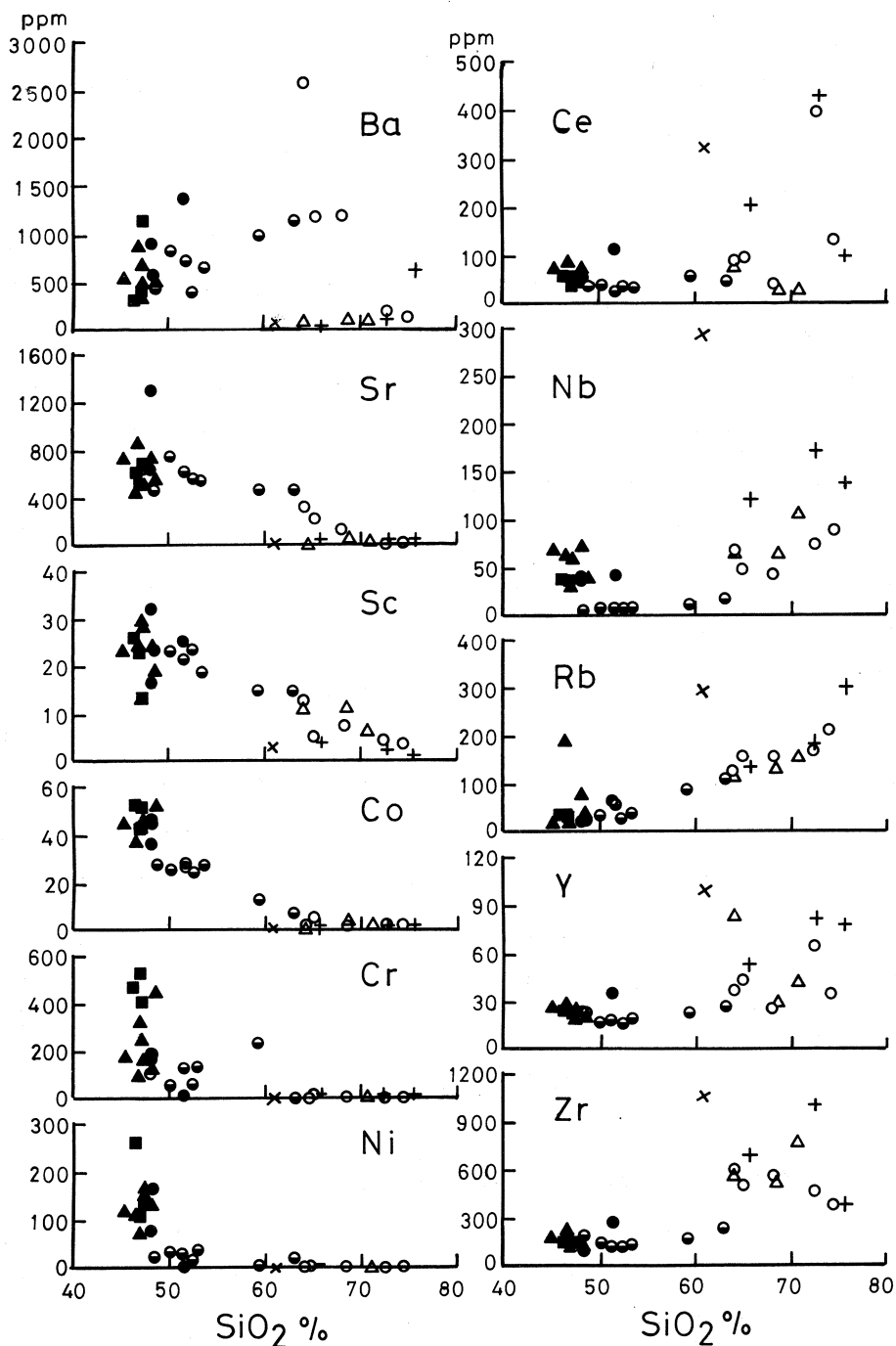
一方、鮮新世以降のアルカリ岩類においては、苦鉄質岩類では、SiO<sub>2</sub>の増加にしたがってSc, Sr, Ba, RbとCeが増加し、Zr, YとNbはほぼ一定である。珪長質岩類になると、Y, RbとNbはSiO<sub>2</sub>の増加に伴って更に増加するが、ScとSrは減少し始める。Zrは粗面岩では増加を示すが、流紋岩になると減少していく。ただし、とかげグループの粗面岩は異常にZr, Y, RbとNbに富んでいるので、その組成は上述のトレンドから外れている。BaとCeの変動は著しく、概して隠岐グループの岩石の方がBaに富んでいる。

第10図にNb含有量に対するインコンパティブル元素含有量の変化を示した。これらの図において今回分析したすべてのマグマの間の同源性を示唆するようなインコンパティブル元素間の直線的な組成変化は認められない。長尾田グループ、鮮新世以降の苦鉄質岩石および珪長質岩石はそれぞれ、特有の組成変化トレンドを描いている。長尾田グループはNbに乏しいため、いずれの図においても原点近傍を通る傾斜の急な直線を描いている。一方、鮮新世以降の苦鉄質アルカリ岩においても、Nbの増加に伴うZr, Y, Rb, CeやBaの変化はほぼ直線的であり、その傾斜は長尾田グループに比べてより緩やかである。珪長質岩類でも、全体としてはNbの増加に伴い、Zr, Y, RbやCeが増加しているが、値のバラツキが大きい。とかげ粗面岩のインコンパティブル元素含有量はBaを除けばほぼ高い値を示している。

## § 6. 隠岐島後アルカリ火山岩類の地球化学的特徴

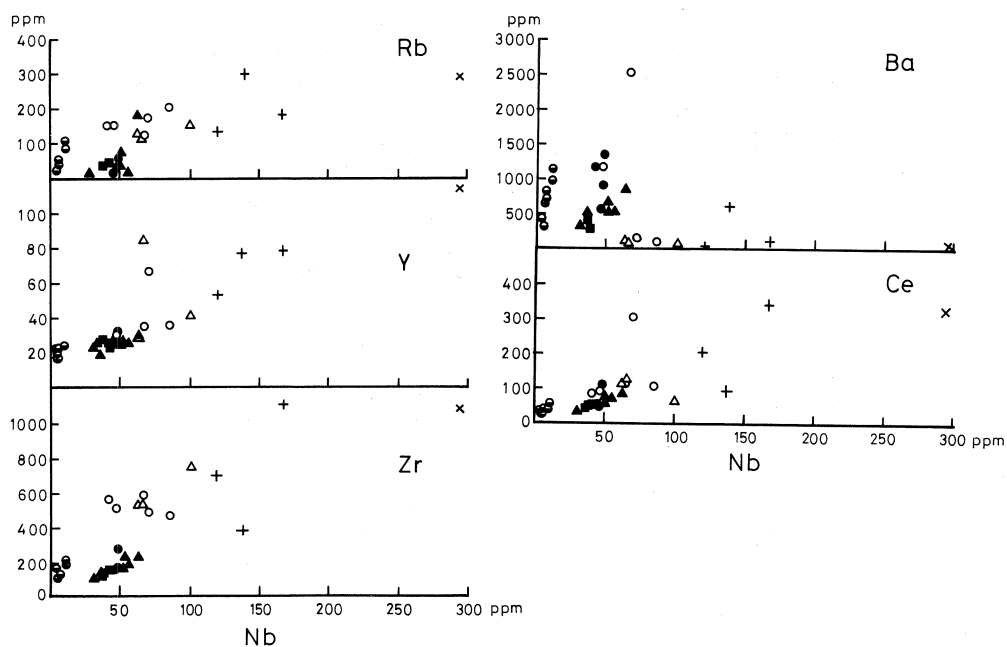
第11図は島後の各苦鉄質岩類の代表的な岩石について、Primordial mantle<sup>15)</sup>組成に対する微量元素の規格化パターンを示した。後期中新世に活動した長尾田グループの玄武岩類(低Nb型アルカリ玄武岩類)はNbの値が低く、島弧型ないし活動的大陸縁辺部に産する玄武岩に特徴的に認められる規格化パターンを示している。一方、鮮新世以降に活動した玄武岩類(高Nb型アルカリ玄武岩類)は大洋島ないしインタープレート型アルカリ玄武岩に特徴的に見られる規格化パターンを示している。第12図には島後の各グループに属する代表的な粗面岩類の



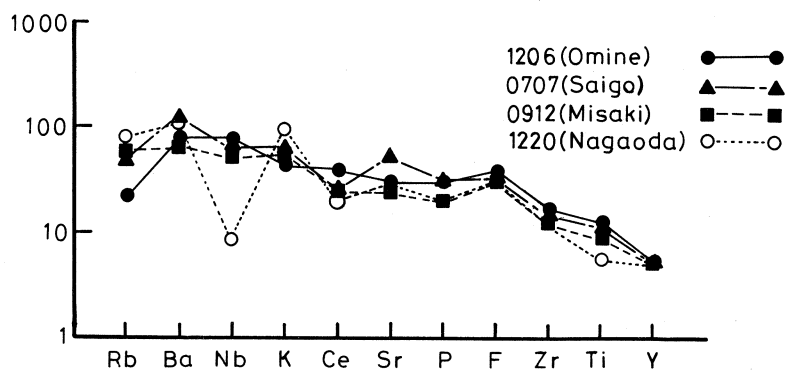


第9図 珪酸—微量元素組成変化図。

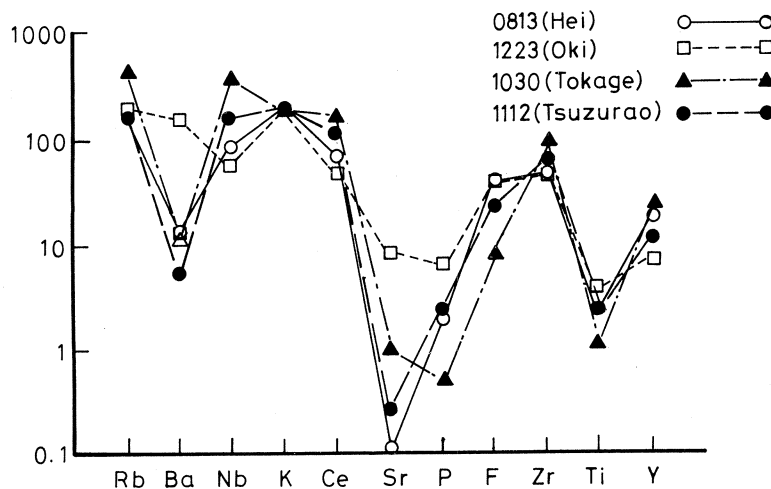
- 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,
- × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,
- 岬グループ。



第10図 Nb-インコンパティブル元素組成変化図。  
 ● 長尾田グループ, ○ 隠岐グループ, △ 平グループ,  
 × とかげグループ, ▲ 大峯グループ, ● 西郷グループ,  
 ■ 岬グループ。



第11図 隠岐島後苦鉄質アルカリ火山岩類の始源マンテル規格化パターン。  
 (始源マンテル組成は Sun *et al.* (1977) 他によった<sup>11)</sup>)



第12図 隠岐島後珪長質アルカリ火山岩類の始源マン틀規格化パターン。  
(始源マン틀組成はSun *et al.* (1977) 他によった<sup>11)</sup>)

Primordial mantle 規格化パターンを示した。グループ毎にパターンの形が異なる。

## § 7. 隠岐島後に産する二種類のアルカリ玄武岩について

上述のように、隠岐島後に産する後期中新世に活動したアルカリ玄武岩類と鮮新世以降に活動したアルカリ玄武岩類とでは岩石学的にも地球化学的にもその性格が大きく異なる。第13図はこれら両アルカリ玄武岩類が示す、MORB<sup>16)</sup>に対する規格化パターンの範囲をまとめたものである。

後期中新世に活動した長尾田グループに属する玄武岩類は最も Mg に富むものでも mg 値 ( $Mg / (Mg + Fe)$ ) が 62 であり、また、Ni (20.7 ppm) や Cr (104 ppm) の値も低いのでマン틀かんらん岩と平衡共存しうる組成<sup>17, 18)</sup> から著しく分化した岩石である。ただし、これらの玄武岩類においては、そのような初生マグマからの分化にあたって主に晶出したのはカンラン石であると推定される。その場合は分化した玄武岩が示すインコンパティブル元素間の比や、規格化パターンは初生マグマのそれとあまり異ならないと考えられる。従って、長尾田グループの玄武岩類が示す地球化学的性格はマン틀で形成された初生マグマの性格を基本的には反映していると考えてよい。この長尾田グループのアルカリ玄武岩類は K, Ba, Rb と Ce に富み、K/Rb 比が小さいが、Ti や Fe、特に Nb の値が低い。また、これらの玄武岩類は高い Zr/Nb 比 (19-37) を示し、島弧あるいは活動的大陸縁辺部に産する玄武岩に特徴的な規格化パター

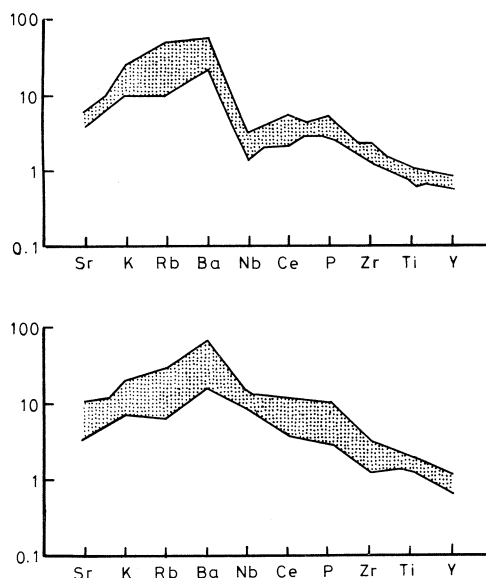
ンを示している。その地球化学的性格は成熟した島弧に特徴的に産するいわゆる“シヨシヨナイト”<sup>19)</sup>に最も近いものである。Pearce *et al.*<sup>20)</sup> の Ti/100 - Zr - 3Y 三角図上において本岩は Calc-alkaline basalts あるいは Calc-alkaline basalts と Within-plate basalts との境界近傍に点示されることもこれらが“シヨシヨナイト”的性格を有することを反映している(第14図)。

鮮新世以降になってから活動したアルカリ玄武岩類は K, Ba, Ce, Nb 共に富んでおり、また概して K/Rb 比が低く(319 - 955), Zr/Nb 比も低い(3.1 - 5.4)。これらのアルカリ玄武岩類はいずれも典型的な大洋島あるいはインタープレートアルカリ玄武岩類に特徴的な元素規格化パターンを示している。Ti/100 - Zr - 3Y 三角図上ではすべて Within-plate basalts の領域に点示される。

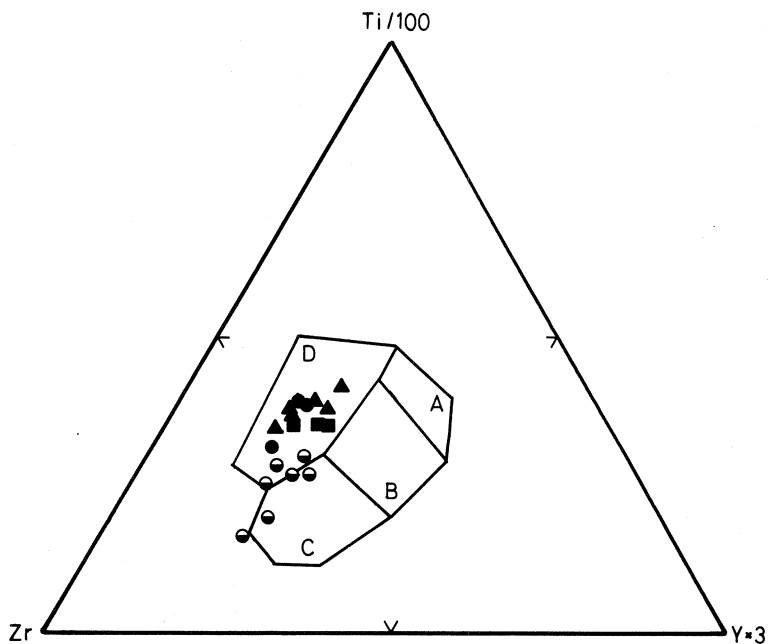
両アルカリ玄武岩の全岩組成差に対応して、これら両玄武岩中の造岩鉱物組成にも著しい差異が認められる。すなわち、長尾田グループの玄武岩中の輝石斑晶が通常 Ti に乏しい普通輝石であるのに対して、鮮新世以降に活動したアルカリ玄武岩中の輝石はほとんどチタン普通輝石であり、また斜長石の組成も前者に対して後者で、著しく Ca に乏しい<sup>21)</sup>。

このような隠岐島後における玄武岩組成の時間的変遷は、それら玄武岩類を発生した隠岐島後下のマンツルの性格の変化を反映したものと推定される。すなわち、後期中新世から鮮新世にかけて、隠岐島後下のマンツルの性格が成熟した島弧あるいは活動的大陸縁辺部的なものから、大洋島ないし Within-plate 的なものへと変化したと推定される。

西南日本では古第三紀頃にはフィリッピンプレートのサブダクションが起こっていたと推定されている<sup>22)</sup>。その頃、隠岐島後下のマンツルはこのサブダクションの影響を受け、その結果隠岐島後火山では島弧ないし活動的大陸縁辺部に特徴的な火山岩を噴出していたと考えられる。



第13図 隠岐島後苦鉄質アルカリ火山岩類の MORB 規格化パターン。  
上：低 Nb 型アルカリ玄武岩類の規格化パターン。  
下：高 Nb 型アルカリ玄武岩類の規格化パターン。  
それぞれの变化範囲をまとめて示した。  
規格化にあたっては Pearce<sup>16)</sup> の値を使用した。



第14図  $Ti/100 - Zr - 3Y$  図<sup>20)</sup>。  
記号は第10図に同じ。

その後、中新世になると、日本海が拡大し始め、西南日本ならびに東北日本はともに引張応力場におかれることになる<sup>23)</sup>。この張力場のもとで、既に汚染されたマントルから長尾田グループのアルカリ玄武岩類が示しているようなショショナイト質のアルカリ玄武岩が生じたのであろう。

その後、鮮新世以降になって、それまでの日本海の拡大に伴った隠岐島後直下マントルの再生が起こり、マントルはサブダクションの影響をあまり示さないタイプに変化した。このことはこれらの岩石が示す $K^*$ 値<sup>24)</sup>が1以下であることや、隠岐島後の鮮新世以降のアルカリ玄武岩中にみられる下部地殻由来捕獲岩にほとんど含水鉱物が含まれていないことなども矛盾しない。

## § 8. まとめ

a) 島後に産するアルカリ岩は後期中新世と鮮新世以降のものが認められる。後期中新世に活動したアルカリ岩は主に苦鉄質岩（長尾田グループ）のみであるが、鮮新世以降には玄武岩から流紋岩まで活動しており、それらはその分布と活動時期より、七つのグループに分けられ

る。早期の噴出物は主に珩長質岩類であるが、より新しい噴出物は主に苦鉄質岩類である。

b) 苦鉄質岩類としてはアルカリ玄武岩、粗面玄武岩と粗面安山岩が見られ、珩長質岩類としては粗面岩と流紋岩が分布する。両者の間には組成のギャップが認められる。大部分の岩石はポタシク系列に属するが、ソーディク系列に属するアルカリ玄武岩（大峯玄武岩グループ）も少量認められる。苦鉄質岩類においては、長尾田グループを除き、ほとんどの岩石でノルム ne が算出される。また、珩長質岩では一般にノルム qz が算出される。全体としては Straddle B type<sup>13)</sup> に属する。

c) 後期中新世に活動したアルカリ玄武岩類と鮮新世以降に噴出したアルカリ玄武岩類とは岩石学的ならびに地球化学的性格が非常に異なり、時代に伴う組成変化が認められる。後期中新世に活動した長尾田グループの岩石は K, Ba, Rb と Ce に富み、K/Rb 比が相対的に低い（343 - 827）が、TiO<sub>2</sub>, FeO\* に乏しく、特に Nb の値が低い。Zr/Nb の比が高く（19 - 37）、島弧ないし活動的大陸縁部に産する玄武岩に特徴的な規格化パターンを示す。一方、鮮新世以降に活動したアルカリ玄武岩は K, Ba, Rb, Ce そして Nb に富んでおり、K/Rb 比は一般に低い、Zr/Nb 比も低い（3.1 - 5.4）。これらは典型的な大洋島ないしインタープレートアルカリ玄武岩に見られる規格化パターンを示している。このような火山岩組成にみられる時間的変遷は、隠岐島後下のマントルの性格が成熟した島弧ないし大陸縁部的なものからより大洋島～within-plate 型へと変化したためと推定される。

d) 粗面岩類は斑晶鉱物の組み合わせにより紫蘇輝石-普通輝石粗面岩、鉄普通輝石粗面岩、ヘデンベルグ輝石粗面岩、Na-richヘデンベルグ輝石粗面岩およびサニディン粗面岩に区分でき、それぞれ特定のグループに産する。全岩組成として葛尾グループ、平グループと隠岐グループの順に FeO\* が高く、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が低い傾向を示す。微量元素の特徴も異なり、隠岐グループの岩石の方がより Ba と Sr に富んでいる。また、とかげグループの粗面岩は異常に Zr, Y, Rb, Nb と Ce 等のインコンパティブル元素に富んでいる。Primordial mantle 組成に対する規格化パターンはグループ毎に異なる。

e) 流紋岩類にはアルカリ流紋岩と石英流紋岩の二種類がある。全岩組成としては石英流紋岩がより FeO\*, Zr と Y に富み、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とアルカリに乏しい。

本研究にあたり、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ニンググループの皆様、東北大学サイクロトロン RI センターの中村尚司教授、山寺亮博士、ならびに宮田孝元氏をはじめとする職員の方々には試料の放射化ならびに測定に

あたって御世話になった。また、BaとFの分析にあたり東北大学教養部の蟹沢聰史教授と石川賢一博士に御指導頂いた。同岩石鉱物鉱床学教室の大沼晃助教授、藤巻宏和博士には諸般にわたって御助力頂いた。なお、本研究の一部に文部省科学研究費補助金（Nos. 61113003, 62103003）を使用した。以上の方々、ならびに当局に深謝する。

### 参 考 文 献

- 1) 山上万次郎：20万分の1図幅「隠岐」（1895）
- 2) Tomita : J. Shanghai Sci. Inst. Sect. 2 2 (1936) 37.
- 3) M. Uchimizu : J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. 16 (1966) 85.
- 4) 青木謙一郎：岩鉱 72 (1977) 75.
- 5) E. Takahashi : Bull. Volcanol. 41 (1978) 529.
- 6) 大久保弘，高安 己：地質雑 86 (1980) 37.
- 7) 山崎博史：島根大地質学研報 3 (1984) 87.
- 8) 石田英明：島根大地質学研報 4 (1985) 69.
- 9) 倉沢 一：岩鉱 79 (1984) 484.
- 10) I. Kaneoka, E. Takahashi, and S. Zashu, : J. Geol. Soc. Japan 83 (1977) 187.
- 11) T. Yoshida, K. Masumoto, and K. Aoki : J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 81 (1986) 406.
- 12) 石川賢一，蟹沢聰史：岩鉱 81 (1986) 492.
- 13) A. Miyashiro : Contrib. Mineral. Petrol. 66 (1978) 91.
- 14) T. N. Irvine and W. R. A. Baragar : Can. J. Earth Sci. 8 (1971) 528.
- 15) S. S. Sun and R. W. Nesbitt : Earth Planet. Sci. Lett. 35 (1977) 429.
- 16) J. A. Pearce : *In Continental basalts and mantle xenoliths. eds. C. J. Hawkesworth and M. J. Norry, (Shiva, 1983) p. 230.*
- 17) F. A. Frey, D. H. Green and D. S. Roy : J. Petrol. 19 (1978) 463.
- 18) S. Y. Wass, P. Henderson and C. J. Elliott : Philos. Trans. Royal Soc. London A 297 (1980) 333.
- 19) J. B. Gill : Contrib. Mineral. Petrol. 27 (1970) 179.

- 20) J. A. Pearce and J. R. Cann : Earth Planet. Sci. Lett. **19** (1973) 290.
- 21) 徐 紅, 吉田武義 : 岩鉱 **82** (1987) 153.
- 22) 松田時彦 : 地団研專報 **20** (1977) 213.
- 23) 鳥居雅之, 林田 明, 乙藤洋一郎 : 日本列島の形成 (平朝彦・中村一明編, 岩波書店, 1986) p. 235.
- 24) E. Nakamura, I. H. Campbell and S. S. Sun : Nature **316** (1985) 55.



## 伊豆・小笠原弧，福德岡の場海底火山 の地球化学的研究

理学部地学，海中公園センター\*，東大海洋研\*\*

吉田武義・藤原秀一\*・石井輝秋\*\*・青木謙一郎

### § 1. はじめに

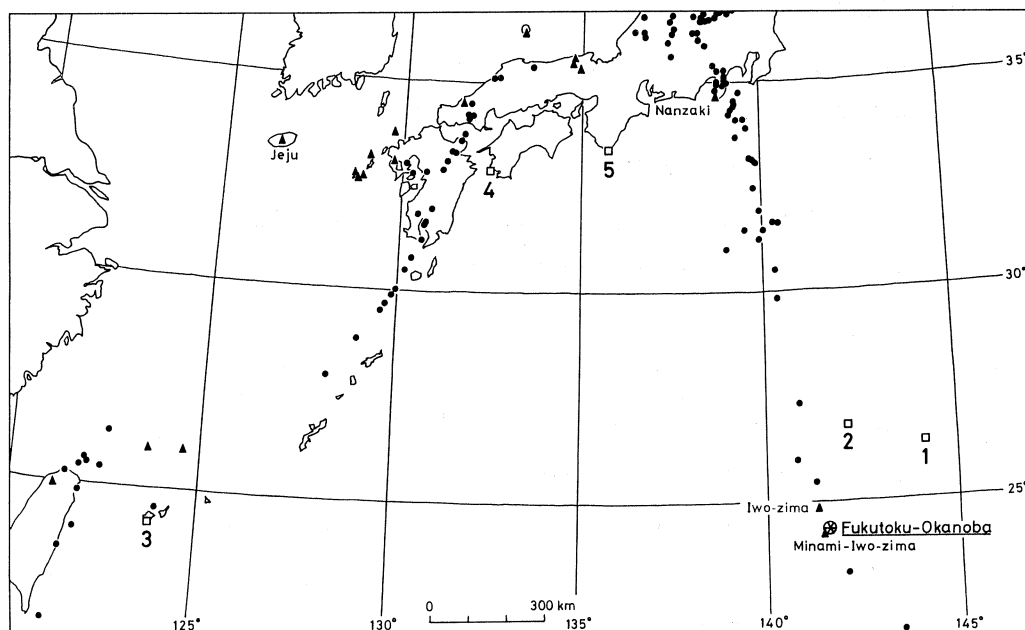
陸上で噴出した火山灰などの火山性碎屑物はしばしば偏西風によって広域に拡散することが知られている。これに対して最近その存在が多数知られてきた海底の火山については、噴出物の一部は空中に抛ち出されるが、その多くは水中に抛ち出される。抛ち出物質が良く発泡した軽石の場合は通常、海上に浮かび海流で運ばれると考えられるが、それがどのくらいの期間、どの程度の範囲に運搬されるかについての知識は乏しい。

福德岡の場海底火山は伊豆諸島の南端を占める南硫黄島の北北東に位置する。1986年1月にこの場所において、激しい噴火活動があり、大量の軽石の抛ち出により新島が形成された<sup>1, 2)</sup>。この福德岡の場海底火山はこれまでも明治37年(1904年)と大正3年(1914年)に含カンラン石輝石粗面岩質軽石を噴出し、やはり新島(新硫黄島)を形成している<sup>3, 4)</sup>。その化学組成は日本周辺で近年活動した海底あるいは陸上火山のうちでも特異なものであり、その識別は容易である<sup>5)</sup>。

本論では、今回の噴火後、各地に漂着した福德岡の場海底火山起源と推定された軽石の光量子放射化分析法などによる分析結果を示し、さらにその地球化学的特徴と意義について論じる。

### § 2. 伊豆・小笠原弧と福德岡の場海底火山

福德岡の場海底火山の属する伊豆・小笠原弧の延長距離は約2000kmあり、太平洋を縁どる主要な島弧海溝系の1つである。本島弧は南北に走る海嶺群(西より伊豆海嶺・七島海嶺・小笠原海嶺)とそれに平行に走る海溝(小笠原海溝)から構成される。この島弧はその大部分が海面下にあり、これまでその実体は明らかになっていなかった。しかしながら、近年の精力的な海底地形観測の結果、伊豆・小笠原弧には数10の活火山島(第1図<sup>6)</sup>)の他に100以上もの大小の海底火山が存在することが明らかになってきた<sup>7)</sup>。伊豆・小笠原弧では、北端の陸上部を除くと、東北日本弧とは異なり、厚い大陸地殻を持たず、太平洋プレートがフィリピン海プ



第1図 第四紀火山の分布と福徳岡の場軽石の漂着地点。  
 ⊗：福徳岡の場海底火山。  
 □：軽石採取場所，番号は第1表の分析値の番号に対応する。  
 ▲：アルカリ火山岩を産する火山。  
 ●：その他の火山。

レートの下に比較的急角度でもぐり込んでいる<sup>8)</sup>。

伊豆・小笠原弧三海嶺の中心に位置する七島海嶺（七島—硫黄島海嶺）は、現在の同弧の火山フロントをなす。この火山フロントの南端部に、3つの火山島、北硫黄島、硫黄島そして南硫黄島が南北に並んでいる。硫黄島ならびに南硫黄島はともにアルカリ火山岩から構成される火山島である。特に硫黄島は著しくアルカリ成分に富む粗面岩質火山岩からなる<sup>4, 9)</sup>。硫黄島における最も新期の火山体が摺鉢山である。これは海底火山上に形成された円錐火山であり、その頂上部に摺鉢状の火口をもつ<sup>4)</sup>。今回比較のため、この摺鉢山噴出物についても分析をおこなった。

福徳岡の場海底火山は南硫黄島の北北東（南硫黄島の松江岬北北東5.2kmの位置<sup>2)</sup>；北緯24°17'，東経141°31'）に位置する。1986年1月18日頃からこの場所において、激しい噴火活動が起こり大量の軽石が抛出され、同1月20日には新島が形成された。その後同1月22日以降は噴火活動は収まり、噴火口は海中に没し、ときおり変色水を放出するのみの活動となった<sup>1)</sup>。

### § 3. 軽石の採取場所

この福岡の場海底火山における噴火に由来すると考えられる軽石が1986年4月頃から8月にかけて琉球列島<sup>5)</sup>、四国そして本州の太平洋側に漂着している。今回分析を行った試料は次の通りである。採取位置を第1図に示す。

P-1 : 1986年7月1日に、東大海洋研の淡青丸によるKT86-9航海において小笠原海域海上で採取した軽石(採取者:石井,吉田)。軽石はしばしば幾重かの帯状の塊として漂流していた。

P-2 : 1986年3月15日に、小笠原母島、沖港に大量に漂着した軽石。翌日には父島にも漂着した。同1月20日前後に福岡の場で噴出したものと見なされている。(採取者:小笠原村役場職員,今瀬俊彦氏)。

P-3 : 1986年6月15日、沖縄西表島の、湾口を南に向けた鹿川湾奥の海浜におびただしく漂着していたものを採取。住民の言によれば2ヶ月程前(即ち4月頃)に漂着したらしい。(採取者:藤原)。

また、6月15日頃、西表島南の仲神島付近海上では粒径のやや小さい(多分、1cm位)ものが帯状に流れていた。

P-4 : 1986年6月26日に愛媛県宇和海鹿島瀬戸で採取。量的にはわずかであった。(採取者:藤原)。

P-5 : 1986年9月12日串本にて採取。8月から9月にかけて大量に漂着したらしい。(採取者:串本海中公園センター,御前洋氏)。

### § 4. 試料の分析方法

以上に示した各地で採取された軽石5試料ならびに比較のために硫黄島火山、摺鉢山からの1試料について蛍光X線分析法により主成分元素の分析を行った。主成分元素のうち、 $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{K}_2\text{O}$ については炎光光度法、 $\text{FeO}$ は過マンガン酸カリ滴定法、 $\text{H}_2\text{O}\pm$ については重量法を用いた。また、主成分分析を行った試料のうち3個については光量子放射化分析法<sup>10)</sup>によって、Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Zn, Zr およびYの13微量元素の定量を行った。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、30MeVの加速電子を用いた。一部の試料のBaについてはフレイムレス原子吸光法により分析した<sup>11)</sup>。分析結果を第1表に示す。なお、表には比較のため、脇水<sup>3)</sup>による明治31年の噴出物についての分析値、ならびに異なるテクトニクス場からのいくつかの火山岩についての $\text{SiO}_2$

第1表 福徳岡の場海底火山起源と思われる軽石および硫黄島アルカリ岩の化学組成。

No.	1	2	3	4	5	6*	7	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>
Sm.No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	新硫黄島	摺鉢山	目 潟	済 州	ハ ワ イ
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	61.22	61.15	59.71	60.52	61.82	60.82	59.92	60.00	60.00	60.00
TiO <sub>2</sub>	0.55	0.57	0.52	0.54	0.55	0.45	0.88	0.63	0.77	0.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.67	16.59	16.09	16.53	16.29	16.63	16.52	16.68	17.86	18.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.87	2.24	1.50	1.68	1.73	1.15	2.10	2.27	3.33	2.38
FeO	2.80	2.78	2.99	2.98	2.91	3.46	4.85	2.85	2.97	3.58
MnO	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.39	0.25	0.16	0.17	0.26
MgO	2.16	1.96	2.19	1.99	1.48	1.79	1.43	3.25	0.84	0.84
CaO	3.34	3.38	3.57	3.70	3.45	3.35	2.95	5.97	2.75	2.37
Na <sub>2</sub> O	5.36	5.21	5.97	5.24	5.12	5.62	6.14	3.11	5.75	7.16
K <sub>2</sub> O	4.44	4.33	4.31	4.24	4.64	4.21	4.08	2.88	4.07	3.72
H <sub>2</sub> O+	1.14	1.28	2.56	2.12	1.53	1.84	0.45	-	-	-
H <sub>2</sub> O-	0.10	0.13	0.25	0.11	0.14	-	0.05	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.19	0.17	0.19	0.19	0.22	0.39	0.23	0.54	0.56
Total	100.01	99.99	100.00	100.01	100.02	99.93	100.01	98.03	99.05	99.84
ppm										
Sc	11.5		10.4				11.6	27.2	7.3	4.6
Cr	38.8		31.8				3.7	82.3	11	0.6
Co	7.9		7.7				8.5	20.8	4.5	-
Ni	11.7		13.1				1.0	-	6.8	-
Zn	86		82				104	98	-	-
Rb	97.7		91.8				72.7	89.3	92	82.1
Cs	2.14		1.81				1.08	6.46	-	0.36
Sr	448		446				441	410	448	1023
Ba	1551		1588				1252	1373	1317	837
Ba-FL	1560	1537	1349	1322			-	-	-	-
Ce	118		110				106	62.4	139	132
Y	32.0		30.3				39.1	30.3	31.5	37.0
Nb	12.0		12.0				7.7	10.6	94	103
Zr	257		245				217	113	584	779

P-1~5 : 漂着軽石, 採取地点と月日については本文参照。

Ba-FL : フレームレス原子吸光法<sup>11)</sup>による Ba の分析値。

\* : 新硫黄島噴出物<sup>3)</sup>。

# : SiO<sub>2</sub> = 60% に規格化した各火山噴出物の組成。

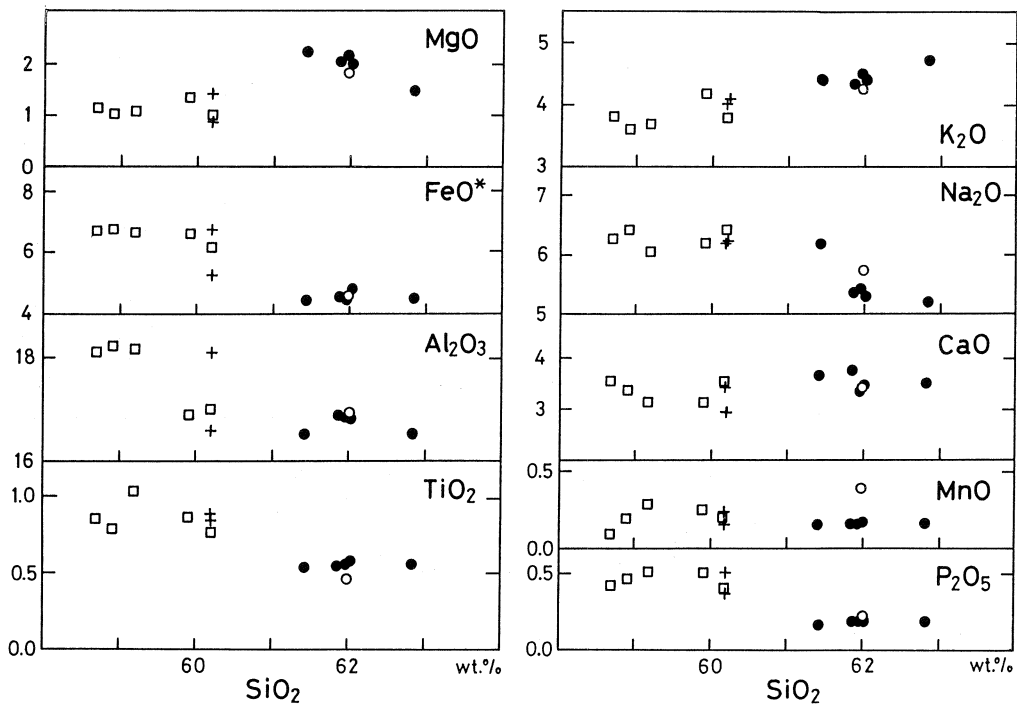
= 60.00% に規格化した組成をともに示してある。

## § 5. 軽石の岩石学的特徴と全岩化学組成

軽石は直径数 cm~10 cm 以下のものが多く, 非常によく発泡し, 灰白色から暗灰色を呈する。新鮮なガラス質石基中に斜長石, 普通輝石, 鉄鋳斑晶を有し, 時にカンラン石斑晶を有する。また, 数 mm 前後の黒色包有物が認められることがあるが, 加藤<sup>12)</sup>によれば, これらの捕

獲岩はフォーステライトクロミアンデイオブサイド粗面玄武岩である。明治37年ならびに大正3年の新硫黄島を形成した噴出物は中性長石～灰曹長石斑晶を有する含カンラン石・輝石安山岩～カンラン石・輝石安山岩とされており<sup>3,4)</sup>、今回の軽石質噴出物ならびに硫黄島火山の噴出物と斑晶組み合わせが同じである。これらの軽石質ガラス中には微細な針状～柱状の燐灰石がしばしば認められる。

今回得られた分析結果をこれまでに報告されている新硫黄島ならびに硫黄島火山噴出物の化学組成とともに  $\text{SiO}_2$  を横軸にとった組成変化図に示した(第2図)。この図から明らかなように今回各地から採取された福徳岡の場噴出物と思われる軽石の組成は、一部の成分を除いて、いずれも脇水<sup>3)</sup>による新硫黄島噴出物の組成に極めて近いところに点示され、しかも一本のトレンドを描いているように見える。今回の軽石の組成は  $\text{SiO}_2$  の増加に伴い、わずかながら  $\text{MgO}$  が減り、 $\text{K}_2\text{O}$  が増えている。 $\text{FeO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  などの値は採取場所にかか



第2図 福徳岡の場軽石ならびに硫黄島火山噴出物の  $\text{SiO}_2$ -酸化物図。

●：福徳岡の場から噴出したと推定される漂着軽石。

○：新硫黄島噴出物<sup>3)</sup>。

＋：硫黄島火山摺鉢山噴出物。

□：摺鉢山噴出物以外の硫黄島火山噴出物。

わらずいずれも極めて良く一致しており、これらが同一の噴出物であり、その起源が福德岡の場であることを明瞭に示している。

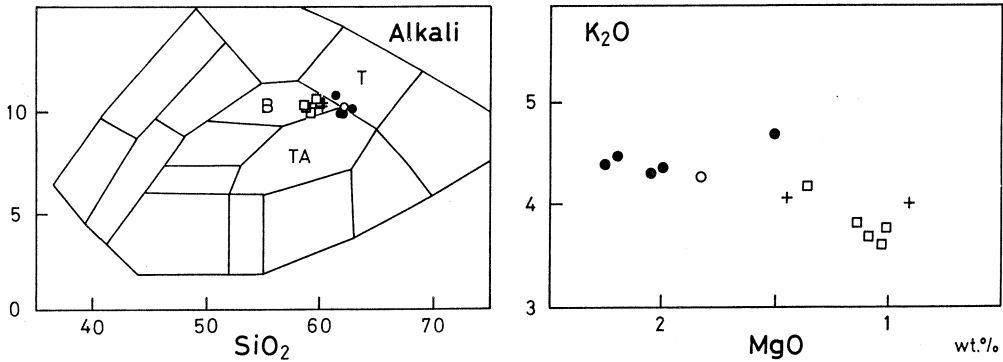
福德岡の場海底火山の北東方に位置する小笠原沖で採取した軽石（P-1）と、西方に位置する沖縄の西表島で採取された軽石（P-3）との微量元素組成上の一致は見事である。多くの成分については分析誤差範囲内で一致しており、微量元素組成もまた、これらが同一の火山活動の産物であることを強く示唆している。

## § 6. 軽石の分布と海流の流れ

以上の結果から今回、小笠原東方海上、小笠原諸島母島、沖縄県西表島、愛媛県鹿島瀬戸そして和歌山県串本の各地で採取された軽石はいずれも1986年1月20日前後に南硫黄島北北東に位置する福德岡の場海底火山から噴出したものであると結論される。琉球列島の島々に漂着した軽石については同様の結論が加藤<sup>5, 12)</sup>によりなされており、彼はこれらの軽石が福德岡の場海底火山から噴出後、黒潮反流によって約15 cm/秒の速さで沖縄諸島に運ばれてきたと論じている。黒潮反流とは日本列島の南岸に沿って東北東ないし東に流れる黒潮本流のところどころからその一部が分流して、はるか南方沖合を南西に向けて流れる海流を言う<sup>13)</sup>。この反流の起源は一ヶ所だけではなく、また季節変化・年変化が著しい<sup>12)</sup>と考えられるが、本州東方沖合の黒潮統流から南西方に分流し、鳥島、小笠原諸島付近から日本南海に流入し、ここから琉球、台湾東方に達して黒潮本流に合流するものが最も有力なものとされている<sup>13)</sup>。黒潮反流の存在は小笠原の標識ウミガメが沖縄本島へ流れ着いたり、サイパンで流失した水中カメラが前述の鹿川湾に10ヶ月かけて漂着したり（ダイビングワールドマガジン、1986）ということなどからもよく知られているが、今回の福德岡の場軽石の広域にわたる漂流に関するデータは黒潮反流を含めた海流の性格をより明らかにするのに重要なデータであろう。

## § 7. 福德岡の場海底火山噴出物と硫黄島火山噴出物

今回の軽石質噴出物ならびにかって活動した新硫黄島噴出物の組成を硫黄島火山噴出物と比較した場合、両者はともにポタシク系列に属する非常に似通った組成を示してはいるが、その間には系統的な組成差が認められる。アルカリ岩類の分類にしばしば用いられる  $\text{SiO}_2$  - Alkali 図（第3図左）において、硫黄島火山噴出物がすべてベンモレ岩の領域に点示されるのに対して、新硫黄島ならびに今回の軽石質噴出物はベンモレ岩 - 粗面安山岩 - 粗面岩三者の境界に近い粗面安山岩と粗面岩との境界近傍に点示される。硫黄島においては最も後期の活動の



第3図 福徳岡の場軽石ならびに硫黄島火山噴出物の  $\text{SiO}_2$ -Alkali 図と  $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$  図  
記号は第2図と同じ。

産物である摺鉢山噴出物はより早期に形成された元山噴出物<sup>4)</sup>に比較して相対的に  $\text{SiO}_2$  が多く、新硫黄島ならびに今回の噴出物はさらに  $\text{SiO}_2$  の多い側に点示される。このことは硫黄島近辺において活動しているマグマの組成が時代とともに次第に  $\text{SiO}_2$  量に富む、より分化の進んだものとなっていることを示唆するようにも見える。しかしながら、今回の噴出物が加藤<sup>12)</sup>も述べているように粗面玄武岩質の捕獲岩を有していることや、第3図右の図からわかるように今回噴出した軽石に対して、より  $\text{SiO}_2$  に乏しい硫黄島元山噴出物は  $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$  図において、 $\text{K}_2\text{O}$  は少ないが、それと同時に  $\text{MgO}$  にも乏しい領域に落ちていることから、この地域における噴出物の組成が単調に時間とともに変化しているとみなすことはできない。

硫黄島火山噴出物は  $\text{SiO}_2$ - $\text{FeO}^*/\text{MgO}$  図において、すべて Miyashiro<sup>14)</sup> の TH 領域に点示されるのに対し、新硫黄島ならびに今回の噴出物はともに CA 領域に点示される。また、微量元素組成においても硫黄島火山噴出物と福徳岡の場海底火山噴出物との間には明瞭な差異が認められ、前者では  $\text{SiO}_2$  が少ないにもかかわらず、コンパティブル元素が乏しく、一方、後者は前者に対して Rb, Ba, Nb や Zr といったインコンパティブル元素とともに、Ni や Cr といったコンパティブル元素にも富んでいる。

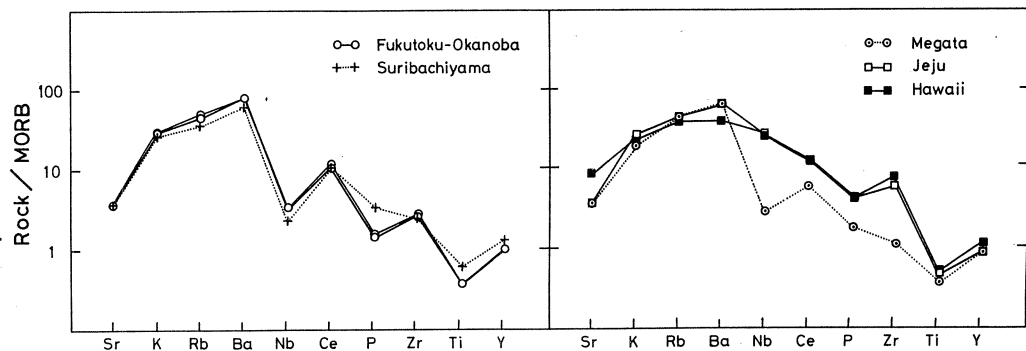
これらの事実は硫黄島火山を構成するベンモレ岩類と福徳岡の場海底火山噴出物とが化学的性質の少し異なる、また、結晶作用時のマグマの物理化学的条件も明瞭に異なる別の初生マグマに起因していることを示唆するものであろう。  $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$  図から読みとれるように元山噴出物、摺鉢山噴出物、新硫黄島噴出物そして今回の軽石へと、噴出物の組成は活動の時代とともに次第に同じ  $\text{MgO}$  値に対してより  $\text{K}_2\text{O}$  に富むものに変化していった傾向が認められる。これらはいずれも  $\text{SiO}_2$  に比較的富んだ岩石であるために厳密な検討は困難ではあるが、

この傾向は時代とともにより部分熔融度の低い初生マグマが形成されているためかもしれない。

## § 8. 伊豆・小笠原弧に見られる2種のアルカリ岩

火山岩中の微量元素の組成は火山岩が産する地域のテクトニクスによって大きく変化し、主成分組成はほぼ同じであっても、噴出している地域により微量元素、特にインコンパティブル元素の濃度が大きく異なっている場合がある。インコンパティブル元素組成の特徴を表現する際、MORB による規格化パターン<sup>15)</sup>がしばしば用いられる。第4図に硫黄島地域のアルカリ岩についてのパターンをいくつかの異なるテクトニクスに属する代表的なアルカリ岩質岩のパターンとともに示した。第4図において元素のインコンパティビリティは Ba 付近で最も大きくその両側に小さくなる。このうち左側は LIL 元素であり、右側は HFS 元素である。図中のデータのうち、硫黄島地域の岩石以外については、公表されている分析データを用いて各元素につき  $\text{SiO}_2 = 60\%$  (硫黄島地域のアルカリ岩の平均的な  $\text{SiO}_2\%$ ) に規格化した値を計算し(第1表)、それを用いている。

一般に、海洋地域の火山岩類は、中央海嶺玄武岩(N-type MORB)のインコンパティブル元素組成に対して漸移型 MORB、プルーム型 MORB を経て、海洋島アルカリ岩へと、よりインコンパティビリティの高い元素の規格化濃度が高くなる。その結果規格化パターンは Ba 付近にピークのあるスムーズな山形を呈する。 $\text{SiO}_2 = 60\%$  くらいのアルカリ岩になると鉄鉱や磷灰石の分別のために、Ti や P の規格化値が Zr に対して低下するため HFS 元素側でパターンが乱れたり、斜長石の分別で Sr が Rb に対して著しく低下したりする。一方、東北日本弧第四紀火山に産するような島弧型火山岩は N-type MORB に対して、インコンパティビ



第4図 インコンパティブル元素についてのN-type MORB<sup>15)</sup>規格化パターン。



リティーの高い元素のうち、Ba, K と Sr の顕著な正異常と Nb の負異常を示すのが最大の特徴である<sup>16)</sup>。実際、伊豆・小笠原弧のソレイトと高アルミナ玄武岩は典型的な島弧型火山岩のパターンを描いている<sup>17)</sup>。

本邦のアルカリ火山岩類についてのインコンパティブル元素濃度あるいは規格化パターンをみると、東北日本弧の利尻火山<sup>18)</sup>や目潟火山（高アルミナ玄武岩からアルカリ玄武岩への漸移型<sup>16)</sup>）のものは先に述べた島弧に特徴的な異常を明瞭に示しており、また、西南日本弧の隠岐や済州島のものは海洋島や大陸のアルカリ玄武岩に近い規格化パターンを示す<sup>18)</sup>。第4図からも明らかなように、今回分析した硫黄島火山ならびに福徳岡の場海底火山からのアルカリ岩はハワイや済州島のアルカリ岩に比べると Nb や Zr が低く、特に Nb の負異常が著しい。それに対して、Ce と Zr が少し高いことを除くと東北日本弧の背弧側火山である目潟火山噴出物のパターンとはほとんど重なる。すなわち、硫黄島地域のアルカリ岩は、インコンパティブル元素組成に関しては、これまで主張されていたハワイのような海洋島のアルカリ岩<sup>4, 19)</sup>ではなく、典型的島弧の背弧側に産するアルカリ火山岩の特徴を示している。

一方、最近、青木ら<sup>20)</sup>は伊豆・小笠原弧における陸上に分布する唯一の背弧側アルカリ岩である南崎火山噴出物についてインコンパティブル微量元素の分析値を示し、その地球化学的性格が海洋島アルカリ玄武岩に最も近いものであることを明らかにしている。すなわち、伊豆・小笠原弧においては、火山フロント上で東北日本弧の背弧側アルカリ岩と同じ地球化学的性格をもったマグマが、背弧側で海洋島アルカリ岩と同じ性格をもったマグマが活動している。

## § 9. 火山フロントにおけるアルカリ岩噴出の意義

日本列島での第四紀火山活動をみると、東日本においては太平洋側から大陸側へ、ソレイト、高アルミナ玄武岩、アルカリ玄武岩の3玄武岩、西日本においては高アルミナ玄武岩、アルカリ玄武岩の2玄武岩の帯状配列が認められることはよく知られている<sup>21)</sup>。つまり、火山フロントに位置する火山がアルカリ岩を噴出することは極めて稀である。その意味で火山フロントに位置する硫黄島地域において東北日本弧の背弧側アルカリ岩と同じ地球化学的性格をもったアルカリ岩が産出することは特筆に値する。

伊豆・小笠原弧の火山岩の化学組成は、島弧を横切る方向ではもちろん、島弧に沿った方向でも顕著な変化を示している。Aramaki & Ui<sup>22)</sup>は伊豆・小笠原弧各火山の  $\text{SiO}_2 = 60\%$  に規格化した  $\text{K}_2\text{O}$  値の地理的变化を示している。 $\text{K}_2\text{O}$  値は、火山フロント上の火山では大島から鳥島までは1.0%以下で、西之島以南では1.0%を超える。湯浅<sup>23)</sup>は伊豆・小笠原弧の孀婦

岩付近に位置するほぼ東西に走る低地帯を境としてその南北に海底地形，第四紀火山フロントの岩石の性質ならびに震源分布などの明瞭な違いが見られることから，ここに構造ギャップの存在を想定し，これを「孀婦岩構造線」と仮称している。大島以南の伊豆・小笠原弧火山フロント上に位置する火山島の岩石の性質は，この孀婦岩構造線を境にして異なり，北側では低アルカリソレイトが，南側では高アルカリソレイト～アルカリ岩が活動している<sup>24)</sup>。

Uyeda & Kanamori<sup>25)</sup> は世界中の島弧が，活動的背弧海盆を有し伸長応力場の卓越するマリアナ型とそれを伴わない圧縮応力場の卓越するチリ型とに二分できるとした。玉木ら<sup>26)</sup> は，小笠原弧，七島海嶺の西側に，背弧拡大を生じている可能性の強い顕著な凹地の存在を認め，これを背弧凹地 (back-arc depression) と呼んでいる。背弧凹地の存在と巨大地震および海溝外側の正重力異常の欠如，深発地震面の急傾斜から彼等は小笠原弧がマリアナ型の島弧であると論じ，その程度は北へと弱くなり，最北部ではチリ型島弧に近くなるとしている。また，このような背弧凹地は小笠原海台が小笠原弧に衝突していると考えられる西之島～南硫黄島間の小笠原弧最南部には見られないことを指摘し，そこでは海台の衝突により圧縮応力場が生じ，背弧側に伸長応力場が形成されにくいためであろうと述べている。

火山フロントにどのような岩石系列の火山岩が産するかは，主にその下のマンツルの組成とそこでマグマが発生する際の部分熔融の程度の違いに主に依存していると考えられる。Notsu *et al.*<sup>27)</sup> によれば伊豆・小笠原弧では，硫黄島アルカリ岩も含めて火山フロント上に産する岩石の間にはそれほど明瞭な Sr アイソトープ組成の差は認められず，その値は東北日本弧の火山フロント上の値より低い。このことから彼等は先に述べた火山フロント上での北から南への低アルカリソレイトから高アルカリソレイト～アルカリ岩への変化は始源マンツルの組成差によるのではなく，マンツル物質の部分熔融度の違いによるものであると結論している。小林<sup>28)</sup> は異なった島弧や大陸縁辺部の火山フロント下のマンツルで，部分熔融の程度に何故違いが生じるかを論じ，マンツルウエッジ内の部分熔融の程度の違いは，沈み込む海洋プレートの年代に依存する<sup>29)</sup> が，硫黄島のような海山列や海嶺が沈み込んでいる近くの島弧では，海洋底の年代と火山のタイプとの相関がみだれると論じている。

これまでの議論に従えば，硫黄島地域におけるアルカリ岩の存在はマンツルにおける低い部分熔融度に起因し，それに最も重要な役割を果たしているのが，この付近の海溝における小笠原海台の沈み込みであるということになる。Meijer<sup>19)</sup> や湯浅<sup>23)</sup> が指摘しているように硫黄島地域においてはサブダクションに伴う中～深発地震がその南北に比較して極端に少ない<sup>8)</sup>。

Meijer はこのことから硫黄島などにみられるアルカリ岩は 'regions beneath (or beside)

subducted lithosphere' からもたらされたものであり、沈み込みプレートの影響を受けていないマンツルの低い部分溶融によって生じたマグマに由来すると論じている。今回の分析結果は硫黄島地域のアルカリ岩類が沈み込みに関係して形成されたものであることを強く示唆しており、この Meijer の説は受け入れられない。しかしながら、硫黄島地域において沈み込みに関連した地震が非常に少ないこと、特に中間深度の地震がほとんど欠如している<sup>23)</sup>ということが低い部分溶融度と関連している可能性は大きい。また、伊豆・小笠原弧における深発地震面は北から南へ次第に傾斜が急になるとともにその下端の深さが深くなっている<sup>30)</sup>。一般には低アルカリソレライトから、高アルカリソレライト、アルカリ玄武岩へとマグマのマンツルダイアピルからの分離深度が深いと考えられている<sup>21)</sup>。したがって、観察されるスラブの深度の変化がマンツルで発生したマグマの分離深度の変化と関連している可能性がある。このように伊豆・小笠原弧においては地震活動の性格の島弧に沿った変化が火山フロントに沿ったマグマの地球化学的性質の変化となんらかの相関を有しているように見える。

## § 10. アルカリ岩のタイプとテクトニック場

先に述べたように、伊豆・小笠原弧においては、硫黄島地域の他に伊豆半島先端部に位置する南崎火山においてもアルカリ岩が産する。両アルカリ岩にはインコンパティブル微量元素組成上明瞭な組成差が認められる。すなわち、硫黄島に産するアルカリ岩が Nb 負異常を明瞭に示す東北日本弧の背弧側火山噴出物が示す規格化パターンをもったアルカリ岩であるのに対して、南崎火山に産するアルカリ岩は島弧よりもむしろハワイなどの海洋島に産するアルカリ岩に近い Nb の負異常を示さないタイプである<sup>20)</sup> ことである。両火山にはその位置するテクトニック場に明瞭な違いが認められる。まず硫黄島火山は火山フロント上の火山であるのに対して、南崎火山は背弧側の火山である。硫黄島火山も南崎火山も伊豆・小笠原弧のなかでも大構造の転換点近くに位置するが、両者がおかれた場のテクトニクスは、硫黄島火山が海山の沈み込みによる比較的圧縮応力の大きい場にある<sup>26)</sup> のに対して、南崎火山は沈み込むフィリピンプレート上の引張応力場にある<sup>31)</sup>。

硫黄島地域のアルカリ岩がサブダクションに密接に関連して Nb の負異常を明瞭に示すのに対して、南崎火山のベイサナイトはマンツルのなかでもサブダクションによる汚染の影響をほとんど受けていない部分に由来すると考えられる<sup>20)</sup>。島弧に噴出した南崎ベイサナイトが、近接して産するソレライトや高アルミナ玄武岩に見られるような島弧型の地球化学的性質を示さず、海洋島アルカリ玄武岩類似の性質を示す理由として青木ら<sup>20)</sup> は伊豆半島地域においてマ

ントル内に深さ方向の組成不均質が存在する可能性が最も大きいと述べている。伊豆半島地域においては太平洋プレート側の深発地震面はほとんど連続的に完全な形で発達しており、Meijer<sup>19)</sup>が硫黄島地域で主張したような 'regions beneath (or beside) subducted lithosphere' からのマグマの供給は考えづらい。硫黄島地域と伊豆半島南西端部との間のテクトニック場の違いに注目すると引張応力場が海洋島類似のアルカリ岩を噴出するうえで最も重要な因子であったことになるが、島弧に特有の組成的特徴をもったマグマが同じ伊豆半島で活動していることからこれだけでは不十分である。やはり、今のところはフィリピン海プレート側のウェッジマントル内に何等かの原因でおそらく深さ方向の組成不均質が存在するという以上のことは言えないようである。

## § 11. まとめ

最近、日本の太平洋側の各地で採取された漂流軽石はその組成から判断して南硫黄島北東部の福徳岡の場海底火山の噴火に由来するものと結論された。本軽石は1986年1月20日前後に福徳岡の場海底火山から噴出後、まず、黒潮反流によって沖縄列島沖に運ばれ、その後黒潮流によって本州南岸まで運ばれてきたと考えられる。本岩は硫黄島火山岩に近い、含カンラン石普通輝石粗面安山岩～粗面岩質のアルカリ岩である。伊豆・小笠原弧火山フロント上の海底火山から噴出した本岩のインコンパティブル元素組成は東北日本弧の背弧側火山噴出物に最も近い。従って同じ伊豆・小笠原弧の背弧側火山である南崎火山に産する海洋島アルカリ岩類似のアルカリ岩とはその性格が異なる。伊豆・小笠原弧火山フロントにおける北から南への岩石系列の変化は、プレート沈み込みのタイプがチリ型からマリアナ型に変化し、また、その活動度が低下していることに対応してマントルの部分熔融度の低下と、マグマのマントルダイアピルからの分離深度の増大が起こっているためであろう。

本研究を始めるきっかけを与えて下さった東大海洋研究所小林和夫教授、金沢大学理学部小西健二教授、淡青丸KT-86-9 研究航海でお世話になった五十嵐宏船長を始めとする乗組員の方々、海洋の岩石について御教示頂いた海洋研究所徳山英一博士、試料採取などを船上で行ったドレッジ班の東大理学部小沢一仁博士、神戸大理学部前川寛和博士ならびに田中明子学士ほかの方々に深く感謝致します。東京都小笠原村役場、今瀬俊彦氏と串本海中公園センター、御前洋氏には貴重な試料を頂いた。また光量子放射化分析にあたっては、東北大学理学部原子核理学研究施設の八木益男助教授、榊本和義博士ならびにライナックマシニンググループの皆

様，東北大学サイクロトロンRIセンターの中村尚司教授，山寺亮博士，そして宮田孝元氏をはじめとする職員の方々に御世話になった。同岩石鉱物鉱床学教室の大沼晃助教授，藤巻宏和博士，教養部地学教室石川賢一博士には諸般にわたって御助力頂き，理学部海洋物理学講座の花輪公雄講師には黒潮反流について御教示頂いた。なお，本研究の一部に文部省科学研究費補助金（Nos. 61113003, 62103003）を使用した。以上の方々ならびに当局に深謝します。

### 参 考 文 献

- 1) 土出昌一，桜井 操，佐藤寛和，小坂文予：日本火山学会1986年度春季大会講演予稿集（1986）p. 41.
- 2) 熊谷貞治，幾志新吉，大倉 博：日本火山学会1986年度春季大会講演予稿集（1986）p. 43.
- 3) 脇水鉄五郎：東洋学芸雑誌 **38**（1920）20.
- 4) 津屋弘達：火山 **3**（1936）28.
- 5) 加藤祐三：岩鉱 **82**（1987）154.
- 6) 地質調査所：日本地質アトラス（1982）
- 7) 宇都浩三：月刊地球 **5**（1983）464.
- 8) Y. Izutani, J. Koyama, S. Horiguchi and T. Hirasawa : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 5 , Geophysics **23**（1975）1 .
- 9) 岩崎岩次：日化 **58**（1937）1272.
- 10) T. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki : 岩鉱 **81**（1986）406.
- 11) 石川賢一，蟹沢聰史：岩鉱 **81**（1986）492.
- 12) 加藤祐三：日本火山学会1987年度春季大会講演予稿集（1987）p. 59.
- 13) 和達清夫：海洋の事典（東京堂出版，1960）
- 14) A. Miyashiro : Am. Jour. Sci. **274**（1974）321.
- 15) J. A. Pearce : Continental basalts and mantle xenoliths. eds. C. J. Howkesworth and J. Norry (Shiva, 1983) p. 230.
- 16) T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. III **16**（1984）1.
- 17) T. Yoshida and K. Aoki : Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **18**（1985）336.
- 18) T. Yoshida, K. Aoki, M. W. Lee, K. Ishikawa and N. Kaneko : Res. Rep.

- Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ. **15** (1982) 239.
- 19) A. Meijer: *Andesites*. ed. R. S. Thorpe (John Wiley & Sons, 1982) p. 293.
  - 20) 青木謙一郎, 吉田武義, 石川賢一: 岩鉱 **82** (1987) 119.
  - 21) H. Kuno: Bull. Volcanol. **29** (1966) 195.
  - 22) S. Aramaki and T. Ui: J. Volcanol. Geotherm. Res. **18** (1983) 549.
  - 23) 湯浅真人: 月刊地球 **5** (1983) 459.
  - 24) 湯浅真人, 玉木賢策: 地調月報 **33** (1982) 531.
  - 25) S. Uyeda and H. Kanamori: J. Geophys. Res. **84** (1979) 1049.
  - 26) 玉木賢策, 井上英二, 湯浅真人, 棚橋 学, 本座英一: 月刊地球 **3** (1981) 421.
  - 27) K. Notsu, N. Isshiki and M. Hirano: Geochem. J. **17** (1983) 289.
  - 28) 小林洋二: 火山 第2集 **30** (1986) S137.
  - 29) 小林洋二, 藤井直之: 火山 第2集 **29** (1984) 305.
  - 30) 笠原順三, 田中一実: 見る地震 (東京大学出版会, 1986).
  - 31) 中村一明: 月刊地球 **2** (1980) 94.

## 北海道、利尻火山噴出物の地球化学的研究

鹿児島大, 理学部地学\*; 学習院大\*

小林哲夫・吉田武義\*・福岡孝昭\*\*・青木謙一郎\*

### § 1. はじめに

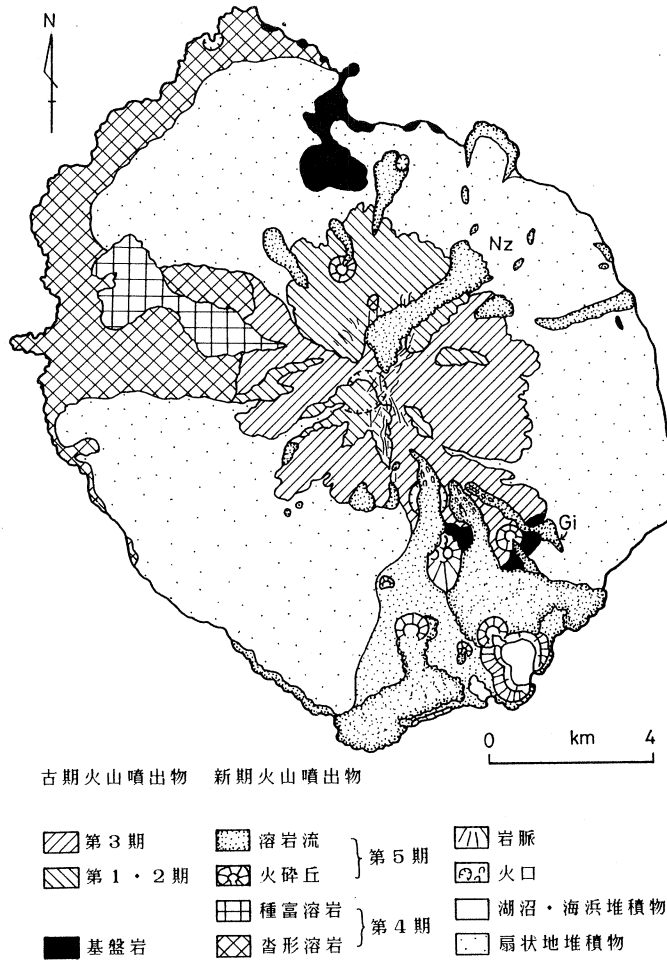
東北日本から北海道にかけての第四紀火山岩の化学組成には、海溝側から背弧側に向かって顕著なアルカリ・ゾーニングが認められる<sup>1-4)</sup>。利尻火山は千島弧と東北日本弧の会合部付近に位置しているが、この島弧系では一つだけ離れた場所にあり、和達一ベニオフ面までの深さは約300kmである。利尻火山の岩石の化学組成はアルカリ、特にNa<sub>2</sub>Oに富んでおり<sup>5)</sup>、千島弧のアルカリ岩石区に属する<sup>6)</sup>が、一般的なアルカリ・ゾーニングからは外れた異質な組成である。岩石成因論的にはアルカリ玄武岩とカルクアルカリ安山岩類の共存が知られている<sup>2, 3, 6)</sup>。このように利尻火山は島弧系としてはやや外れた位置にあり、また岩石学的な特徴も特異であるが、逆に島弧のマグマの成因を考察するうえでは、無視できない火山の一つである。本報告では利尻火山の地質と岩石の概要を示し、噴出物の主・微量成分の特徴をもとに、その成因について考察する。

### § 2. 利尻火山の地質

利尻火山の地質は小林<sup>7)</sup>が詳細に報告しており、ここではそれに従う。本火山は解析の進んだ成層火山体と多くの側火山とからなる(第1図)。基盤は第三紀～第四紀初期の火山岩・堆積岩類からなるが、地質図では一括した。侵食の進んだ成層火山体には多数の岩脈が露出しており、また山麓には広大な火山麓扇状地が形成されている。側火山の分布は北北西～南南東方向に卓越しており、岩脈の卓越方向とも一致している。

火山活動は古期・新期に二分され、それらはほぼ成層火山と側火山の活動期に対応する。それらは更に第1～3期、第4・5期に細分される。

古期の活動の開始年代は不明である。成層火山の山頂付近は侵食がすすみ、原形をとどめないほどであるが、傾斜変換点付近に分布する溶岩の地形は比較的新鮮であり、数万年前まで活動を継続していた可能性が大きい。第1期の噴出物は侵食の進んだ沢底に僅かに露出するのみであるが、第2期噴出物はそれ以外にも、北側の山体部に広く露出している。第1期と第2期の岩石は少量の玄武岩とカンラン石を含む輝石安山岩類とからなり、両者の岩石学的な性質は



第1図 利尻火山の地質図。

Gi: ギボン沼溶岩, Nz: 野塚溶岩。

互いに類似している。なお、第1期噴出物は露出が限られているため、地質図では第1・2期を一括して表示した。第3期の噴出物は現山体の表層付近の大半を構成している。岩石は第1・2期とは異なり、カンラン石を含まない輝石安山岩・デイサイトのみである。このステージの噴出物でも特に初期の岩石は、地殻の中～下部起源の苦鉄質～超苦鉄質の捕獲岩類のほかに、多量の堆積岩起源の捕獲岩類を含有している。

新期の活動は約2万年前から始まった。新期の噴出物は火砕丘あるいは溶岩流の単位で識別が可能である。第4期は玄武岩質のパホイホイ溶岩（杓形溶岩）とフェルシクな安山岩質溶岩（種富溶岩）が短期間に噴出した。杓形溶岩には多数の分化岩体が形成されている。第5期は



約 15,000 年前のデイサイト質マグマのプリニー式噴火で始まり、その後は主に玄武岩質マグマの活動となり、3,500 年前頃まで続いた。プリニー式噴火による軽石堆積物は島内にはあまり露出しておらず、対岸の北海道北部に広く分布しており、ワソコの沢軽石層と呼ばれている。第 5 期の玄武岩はすべてアア溶岩である。このように第 4 期と第 5 期の玄武岩溶岩では形態が著しく異なるが、後に述べるように岩石学的な性質も違っている。火砕丘の大半はスコリア丘であるが、海岸付近にはマールも存在している。このステージに噴出した溶岩のうち、山頂付近の火口から噴出した野塚溶岩の活動では、玄武岩溶岩とともに少量の流紋岩質の軽石が同時に噴出している。また南東山腹から流下したギボン沼溶岩は、下部が玄武岩質で上部が安山岩質の複合溶岩の形態を示している。

利尻火山の地質・火山現象で注目すべき点は、第 1 に組成・成因系統の異なるマグマが一輪廻内あるいは極めて短時間の間に噴出していること、第 2 には第 4 期と第 5 期の噴出物の組成頻度がパイモダルであること、第 3 には各ステージごとに岩石の性質が異なっており、火山の発達とマグマの組成変化には特別な規則性が認められないことである。なお化学組成の特徴については、後に詳しく述べる。

### § 3. 岩 石

利尻火山の岩石はアルカリ玄武岩とカルクアルカリ安山岩・デイサイト・流紋岩からなるが、ステージごとに岩石の特徴が異なる。代表的な岩石の斑晶モード組成を第 1 表に示す。

第 1・2 期の岩石は少量の玄武岩と多量の安山岩類とからなる。玄武岩は第 4 期の玄武岩とよく似た普通輝石含有カンラン石玄武岩であり、安山岩はカンラン石を含む輝石安山岩である。玄武岩質から安山岩質になるにつれ、斑晶量が急激に減少している。石基の輝石は紫蘇輝石と普通輝石であるが、稀にピジョン輝石を含む。第 3 期の岩石はカンラン石を含まない輝石安山岩・デイサイトのみである。石基の輝石は紫蘇輝石と普通輝石のみであり、シリカ鉱物が充填している岩石もある。岩石記載上の分類としては第 3 期の火山岩は紫蘇輝石質岩系であるが、第 1・2 期の岩石はピジョン輝石質岩系との漸移型といえる。なお第 3 期の火山岩に含まれる中～下部地殻起源の捕獲岩類としては、wehrlite, hornblende pyroxenite, hornblendite, hornblende gabbro, gabbroがある。またこれらから分離したと思われる角閃石の巨斑晶も多い。

第 4 期の杓形溶岩はカンラン石と斜長石の斑晶に富んだ玄武岩であり、普通輝石の斑晶は少ない。石基鉱物は斜長石、普通輝石、カンラン石、不透明鉱物からなる。溶岩中の分化岩体で

第1表 代表的な利尻火山噴出物の斑晶モード組成。

Stage	Sample No.	Phenocryst						Groundmass
		Pl.	Ol.	Cpx.	Opx.	Ho.	Mt.	
5	(40) B	5.1	7.4	7.0	—	—	—	80.6
	B	7.8	5.1	1.7	—	—	—	85.4
	(39) A	22.0	1.2	4.0	5.3	—	Tr.	67.2
	(38) B	2.2	3.4	2.9	—	—	—	91.4
	(34) B	12.2	6.2	4.3	—	—	—	77.3
	(32) B	0.8	9.7	—	—	—	0.2	89.3
	(31) B	—	7.5	—	—	—	—	92.5
4	(29) A	2.7	Tr.	0.2	Tr.	Tr.	0.2	96.9
	B	45.1	4.5	0.3	—	—	—	50.1
	(24) B	36.5	5.6	Tr.	—	—	—	58.0
3	(23) D	33.0	—	0.9	4.8	—	Tr.	61.4
	(20) A	22.5	—	0.4	4.9	—	0.1	72.1
	(19) A	20.1	—	0.7	3.4	—	—	75.8
	(18) A	21.3	—	4.4	5.5	—	0.4	68.5
	(16) A	31.9	—	3.2	6.0	—	0.3	58.6
2	(13) A	5.3	0.2	0.1	Tr.	—	Tr.	94.5
	(11) A	18.8	1.1	Tr.	1.1	—	Tr.	79.0
	A	22.5	2.6	1.0	0.4	—	0.7	73.0
	( 8) B	31.3	4.5	1.0	—	—	—	63.2
	( 6) B	38.5	5.3	0.3	—	—	—	55.9
1	( 5) A	11.9	0.2	0.7	0.7	—	—	86.6
	( 4) A	12.7	1.7	2.5	2.5	—	—	80.6
	( 3) A	1.6	4.1	1.6	Tr.	—	—	92.8
	( 1) A	13.7	4.0	1.6	0.3	—	0.3	80.1

B: Basalt, A: Andesite, D: Dacite, Tr.: trace.

はNa<sub>2</sub>Oに富む普通輝石やアルカリ長石、FeOに富むカンラン石があり、母岩にくらべ不透明鉱物に富む。記載岩石学的には第4期の玄武岩は第1・2期の玄武岩とはほぼ同じものである。種富溶岩はカンラン石・角閃石含有輝石安山岩である。

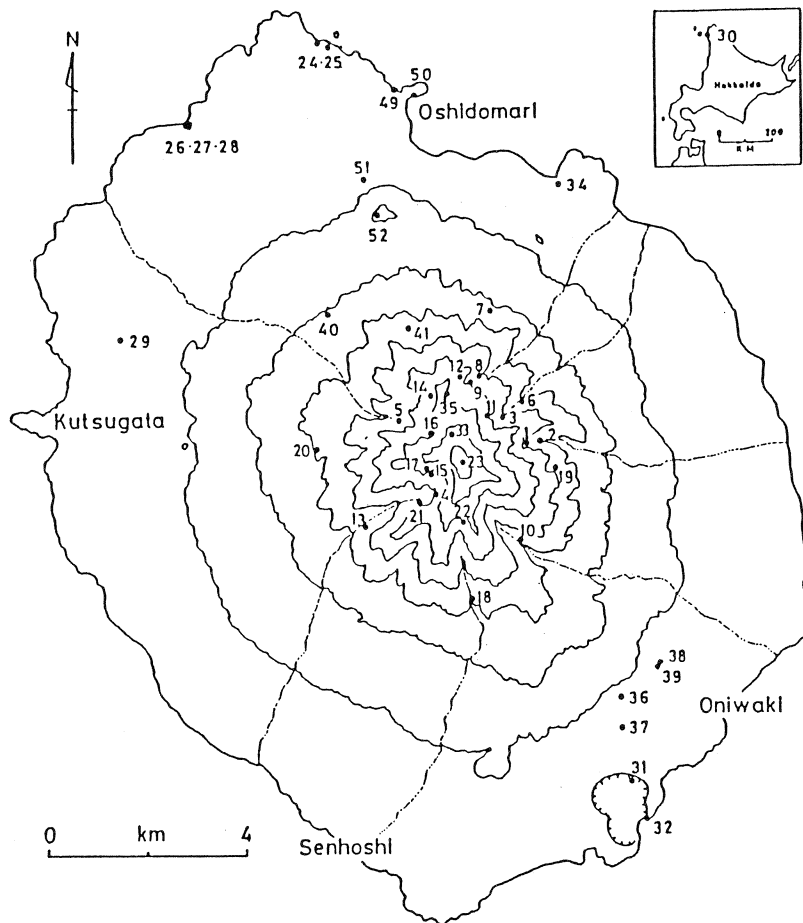
第5期の岩石の大半は玄武岩であるが、第4期にくらべ緻密である。普通輝石・カンラン石玄武岩が多いが、斑晶がカンラン石のみの岩石もある。なお野塚溶岩の1ユニットは角閃石の斑晶を伴っている。石基鉱物は第4期の玄武岩と同じであり、輝石とカンラン石の反応関係は認められない。ギボン溶岩の上部をなす安山岩はガラス質の輝石安山岩であるが、半自形の大きなカンラン石の斑晶を含むことが他のステージの安山岩とは異なった特徴である。野塚溶岩に伴う流紋岩質軽石の斑晶としては、僅かに斜長石があるのみである。プリニー式噴火によるワソコの沢軽石は角閃石デイサイトである。

なお基盤岩を構成する火山岩には、輝石安山岩類のほか、角閃石安山岩、角閃石デイサイト、

紫蘇輝石デイサイト～流紋岩がある。流紋岩の一部からは大隅石が発見されている。

#### § 4. 分析方法

利尻火山の代表的な火山岩と捕獲岩52個の主成分元素の測定は、東京大学地震研究所の蛍光X線分析装置を使用して行った。ただしFeOとH<sub>2</sub>O+は重量法で決定した。Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Rb, Cs, Sr, Ba, Ce, Y, Nb およびZrの13微量元素は、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加速電子を用いて、光量子放射化分析法により定量した。またCr, Rb, Cs, Sr, Ba, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb,



第2図 分析試料の採集位置図。  
サンプル番号は第2表の番号に対応。

第2表 利尻火山噴出物の主成分化学組成。

No. Name Stage	1 Is-20 1	2 Is-24 1	3 Ok-11 1	4 Ok-23 1	5 To-3 1	6 Ok-20 2	7 H-8 2	8 Ot-12 2	9 Ot-13 2	10 Y-8 2	11 Ok'-24 2	12 Ot-19 2	13 Ok-17 2
SiO <sub>2</sub>	55.42	55.99	56.17	56.65	56.57	52.05	52.17	52.56	52.64	55.89	56.63	58.04	59.32
TiO <sub>2</sub>	1.29	1.32	1.38	1.46	1.07	1.51	1.47	1.44	1.48	1.38	1.25	1.26	1.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.71	17.88	17.22	16.95	17.27	16.80	17.20	17.35	17.03	17.47	18.35	16.59	16.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.82	2.63	2.43	3.28	3.03	2.03	2.31	3.37	1.93	2.71	1.99	2.39	2.81
FeO	4.90	5.14	5.39	4.20	3.59	6.90	6.46	5.32	6.74	4.97	4.66	4.78	4.07
MnO	0.15	0.15	0.14	0.18	0.12	0.15	0.15	0.14	0.15	0.13	0.13	0.15	0.14
MgO	3.32	3.28	3.86	3.80	3.77	5.50	5.28	5.30	5.32	4.06	2.51	2.42	2.39
CaO	6.84	6.74	7.14	7.33	7.21	9.10	8.91	9.15	8.99	7.48	6.42	5.24	5.27
Na <sub>2</sub> O	4.48	4.47	4.17	4.27	4.06	4.01	4.10	4.08	4.17	4.30	4.80	4.92	4.96
K <sub>2</sub> O	1.38	1.42	1.06	1.04	1.23	0.79	0.79	0.75	0.83	0.96	1.55	1.68	1.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.47	0.48	0.29	0.30	0.32	0.30	0.30	0.27	0.30	0.30	0.49	0.43	0.42
H <sub>2</sub> O+	0.15	0.44	0.19	0.07	1.27	0.29	0.54	0.38	0.50	0.19	0.53	0.55	0.26
Total	98.93	99.94	99.44	99.53	99.51	99.43	99.68	100.11	100.08	99.84	99.31	98.45	99.47

No. Name Stage	14 MS-P 2	15 Ok-ax 3	16 To-5 3	17 Ok-x 3	18 M-1 3	19 Is-12 3	20 L-1 3	21 Ok-30 3	22 M-14 3	23 R-31 3	24 Ku-30 4	25 Ku-29 4	26 Ku-26 4
SiO <sub>2</sub>	61.43	55.62	56.46	56.62	58.90	59.83	60.53	60.71	63.26	64.29	51.59	53.04	52.31
TiO <sub>2</sub>	0.56	0.94	0.94	0.94	0.80	0.83	0.75	0.72	0.60	0.48	1.35	1.43	1.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.33	17.67	17.75	17.76	17.55	17.62	17.13	17.11	16.82	17.01	17.19	17.48	17.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	2.68	2.41	3.58	2.22	2.83	2.05	2.38	2.09	2.36	2.38	1.65	2.35
FeO	2.15	4.42	4.30	3.12	3.76	3.19	3.45	2.86	2.34	1.68	5.57	6.54	5.31
MnO	0.14	0.13	0.13	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.09	0.08	0.13	0.14	0.14
MgO	1.31	3.89	4.00	3.91	3.39	3.87	3.08	3.06	2.60	2.40	5.60	5.58	6.04
CaO	4.57	7.06	7.33	7.13	6.48	6.56	6.05	6.00	5.52	5.30	9.61	9.75	9.29
Na <sub>2</sub> O	5.07	4.20	4.23	4.32	4.33	3.97	4.27	4.14	4.42	4.30	4.01	4.11	4.12
K <sub>2</sub> O	1.71	1.19	1.17	1.20	1.21	1.24	1.25	1.22	1.31	1.28	0.62	0.65	0.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.33	0.32	0.33	0.29	0.27	0.27	0.25	0.21	0.19	0.26	0.28	0.24
H <sub>2</sub> O+	2.13	0.84	0.40	0.70	0.23	0.18	0.42	0.30	0.41	0.32	0.19	0.34	0.41
Total	99.93	98.97	99.44	99.72	99.28	100.50	99.36	98.86	99.67	99.69	98.50	100.99	99.51

No. Name Stage	27 Os-5 4	28 Ku-V 4	29 Ta 4	30 Wp 5	31 Nu-5 5	32 Nu-ej 5	33 Nz 5	34 Nz-2 5	35 Nz-P 5	36 r-17 5	37 r-3 5	38 Gi-12 5	39 Gi-11 5
SiO <sub>2</sub>	51.92	55.49	59.25	65.21	50.05	50.48	50.64	51.78	72.80	49.53	50.96	50.71	59.29
TiO <sub>2</sub>	2.97	3.01	1.09	0.39	1.23	1.03	1.32	1.24	0.17	1.28	1.18	1.21	0.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.01	12.61	17.42	17.00	16.28	16.10	16.70	16.68	15.88	17.12	16.97	16.80	16.99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.81	8.97	3.05	1.49	3.11	2.37	3.26	3.13	1.10	3.68	3.69	4.46	1.99
FeO	7.47	3.89	3.75	1.61	6.50	7.68	5.20	6.14	0.07	5.87	5.03	4.06	3.99
MnO	0.21	0.21	0.14	0.13	0.16	0.17	0.14	0.15	0.09	0.16	0.15	0.14	0.12
MgO	3.48	2.38	2.40	1.00	7.80	8.87	6.44	7.36	0.29	6.76	6.98	6.77	3.85
CaO	7.25	5.21	5.45	3.17	9.63	9.40	10.65	9.97	1.10	9.97	9.72	10.16	6.37
Na <sub>2</sub> O	4.52	4.57	5.36	5.68	3.34	2.87	3.54	3.36	5.12	3.09	3.27	3.50	4.14
K <sub>2</sub> O	1.23	1.79	1.29	1.47	0.88	0.73	1.13	0.89	1.98	0.79	0.99	1.07	1.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61	0.80	0.48	0.21	0.33	0.25	0.41	0.32	0.13	0.32	0.34	0.38	0.28
H <sub>2</sub> O+	2.45	0.55	0.16	2.37	0.49	0.30	0.32	0.08	1.86	0.59	0.35	0.75	0.81
Total	100.93	99.48	99.84	99.73	99.80	100.25	99.75	101.10	100.59	99.16	99.63	100.01	99.93

No. Name Stage	40 Ob 5	41 l-sl 5	42 OK-I (3)	43 CX-4 (3)	44 M-I (3)	45 Xth (3)	46 To-1 (3)	47 To-2 (3)	48 Taxth (3)	49 Ku-7 B	50 Beshi B	51 R-32 B	52 OP-2 B
SiO <sub>2</sub>	51.20	51.20	46.69	39.25	44.26	51.59	52.28	52.75	51.70	61.25	61.75	63.46	64.31
TiO <sub>2</sub>	1.20	1.22	1.63	3.55	2.36	1.41	1.38	1.19	0.79	0.77	0.66	0.55	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.21	16.89	9.82	12.41	16.54	19.38	19.02	19.21	18.89	17.65	18.03	17.38	17.63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.61	5.41	4.50	9.66	8.90	4.51	2.91	2.27	1.50	2.88	3.32	2.91	3.00
FeO	5.03	4.06	5.83	9.16	6.50	3.70	4.95	4.77	5.16	2.69	1.87	1.55	1.35
MnO	0.15	0.15	0.16	0.14	0.17	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.11	0.10
MgO	6.62	6.37	13.39	11.38	5.78	4.05	4.30	4.21	7.25	2.12	2.03	1.71	1.55
CaO	9.82	9.71	13.76	10.59	10.24	9.77	9.98	9.97	10.85	5.55	5.21	4.77	4.65
Na <sub>2</sub> O	3.25	3.27	1.86	2.09	3.11	4.09	4.09	4.11	3.52	4.58	4.75	4.93	4.70
K <sub>2</sub> O	1.08	0.96	0.24	0.34	0.33	0.43	0.46	0.53	0.31	1.57	1.60	1.59	1.53
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.36	0.30	0.05	0.04	0.81	0.22	0.20	0.19	0.13	0.30	0.30	0.25	0.23
H <sub>2</sub> O+	0.21	0.37	1.41	1.04	0.63	0.25	0.30	0.36	0.09	0.75	0.42	0.25	1.03
Total	99.74	99.91	99.34	99.65	99.63	99.53	100.00	99.68	100.31	100.23	100.06	99.46	100.59

(3)は第3期噴出物中の捕獲岩，Bは基盤岩を表わす。

第3表 利尻火山噴出物の微量成分化学組成。

No. Name Stage	6 Ok'-20 2	11 Ok'-24 2	13 Ok-17 2	17 Ok-x 3	18 M-1 3	23 R-31 3	25 Ku-29 4	27 Os-5 4	28 Ku-V 4	30 Wp 5	31 Nu-5 5	35 Nz-p 5	42 OK-I (3)	44 M-I (3)
SiO <sub>2</sub>	52.05	56.63	59.32	56.62	58.90	64.29	53.04	51.92	55.49	65.21	50.05	72.80	46.69	44.26
ppm														
Sc-PAA	27.7	15.9	14.2	13.6	11.4	7.2	27.3	33.1	30.8	4.3	24.8	1.7	43.4	27.9
Sc-NAA	-	15.5	14.7	-	14.2	9.44	32.3	-	-	2.38	32.1	1.54	-	-
Cr-PAA	81.7	3.2	2.8	29.3	35.9	30.5	145	58.8	4.5	7.3	259	3.5	451	104
Cr-NAA	-	8.8	3.1	-	37.9	27.9	155	-	-	2.9	292	2.3	-	-
Co-PAA	37.7	23.0	22.7	24.8	25.8	22.8	30.9	35.6	23.9	38.5	52.7	10.1	53.1	41.1
Co-NAA	-	26.1	25.7	-	29.0	24.6	33.5	-	-	49.3	55.7	11.9	-	-
Ni-PAA	35.3	2.0	2.2	28.5	30.7	28.1	61.8	32.5	5.6	21.2	141	0.4	118	67.5
Ni-NAA	-	11	7	-	35	30	79	-	-	6	135	3	-	-
Zn-PAA	70	80	76	61	76	32	84	120	147	35	65	50	59	93
Ba-PAA	141	96	364	84	167	370	168	245	210	380	310	573	224	157
Ba-NAA	-	328	417	-	265	343	131	-	-	314	185	503	-	-
Rb-PAA	13.6	33.3	40.3	25.8	26.9	31.5	8.7	28.9	40.9	29.5	14.7	48.3	1.3	3.3
Rb-NAA	-	31	34	-	21	30	7	-	-	28	16	46	-	-
Cs-PAA	-	0.98	0.64	0.39	0.64	0.82	-	0.39	1.40	1.14	0.21	1.13	0.23	0.34
Cs-NAA	-	1.30	1.00	-	0.51	0.78	0.24	-	-	1.20	0.46	1.27	-	-
Sr-PAA	398	531	477	543	541	531	388	274	240	481	435	182	240	592
Sr-NAA	-	575	480	-	532	500	448	-	-	476	474	193	-	-
La-NAA	-	26.9	27.0	-	20.9	22.7	13.7	-	-	25.9	14.8	27.5	-	-
Ce-PAA	26.9	44.8	44.8	33.2	34.2	33.1	25.5	54.5	70.0	42.3	27.3	40.3	8.8	29.5
Ce-NAA	-	52.2	51.5	-	38.7	36.5	29.1	-	-	46.7	30.7	46.2	-	-
Nd-NAA	-	30	27	-	20	15	18	-	-	21	19	20	-	-
Sm-NAA	-	6.53	5.81	-	4.01	2.71	4.56	-	-	3.79	4.35	3.27	-	-
Eu-NAA	-	2.02	1.90	-	1.35	0.94	1.66	-	-	1.20	1.59	0.85	-	-
Tb-NAA	-	0.84	0.80	-	0.55	0.32	0.76	-	-	0.51	0.70	0.41	-	-
Yb-NAA	-	3.40	3.02	-	2.12	1.35	2.88	-	-	2.16	2.39	1.97	-	-
Lu-NAA	-	0.59	0.54	-	0.37	0.25	0.49	-	-	0.42	0.44	0.37	-	-
Y-PAA	28.6	32.0	29.1	21.1	19.7	13.0	28.2	56.6	63.3	19.6	23.4	16.7	22.7	32.1
Nb-PAA	6.0	10.7	10.3	6.4	8.2	7.3	4.8	9.9	15.6	10.1	6.8	14.5	3.7	3.6
Zr-PAA	155	216	197	146	156	143	150	326	402	231	117	112	42.3	65.7
Zr-NAA	-	190	180	-	150	120	130	-	-	180	110	100	-	-
Hf-NAA	-	5.26	4.77	-	3.66	3.39	3.65	-	-	5.18	3.06	3.21	-	-
Th-NAA	-	3.81	4.24	-	3.11	4.65	1.54	-	-	3.52	1.79	6.06	-	-
U-NAA	-	1.08	1.18	-	0.88	1.51	-	-	-	1.05	-	2.12	-	-
Ta-NAA	-	0.61	0.66	-	0.47	0.52	0.26	-	-	0.62	0.43	1.04	-	-

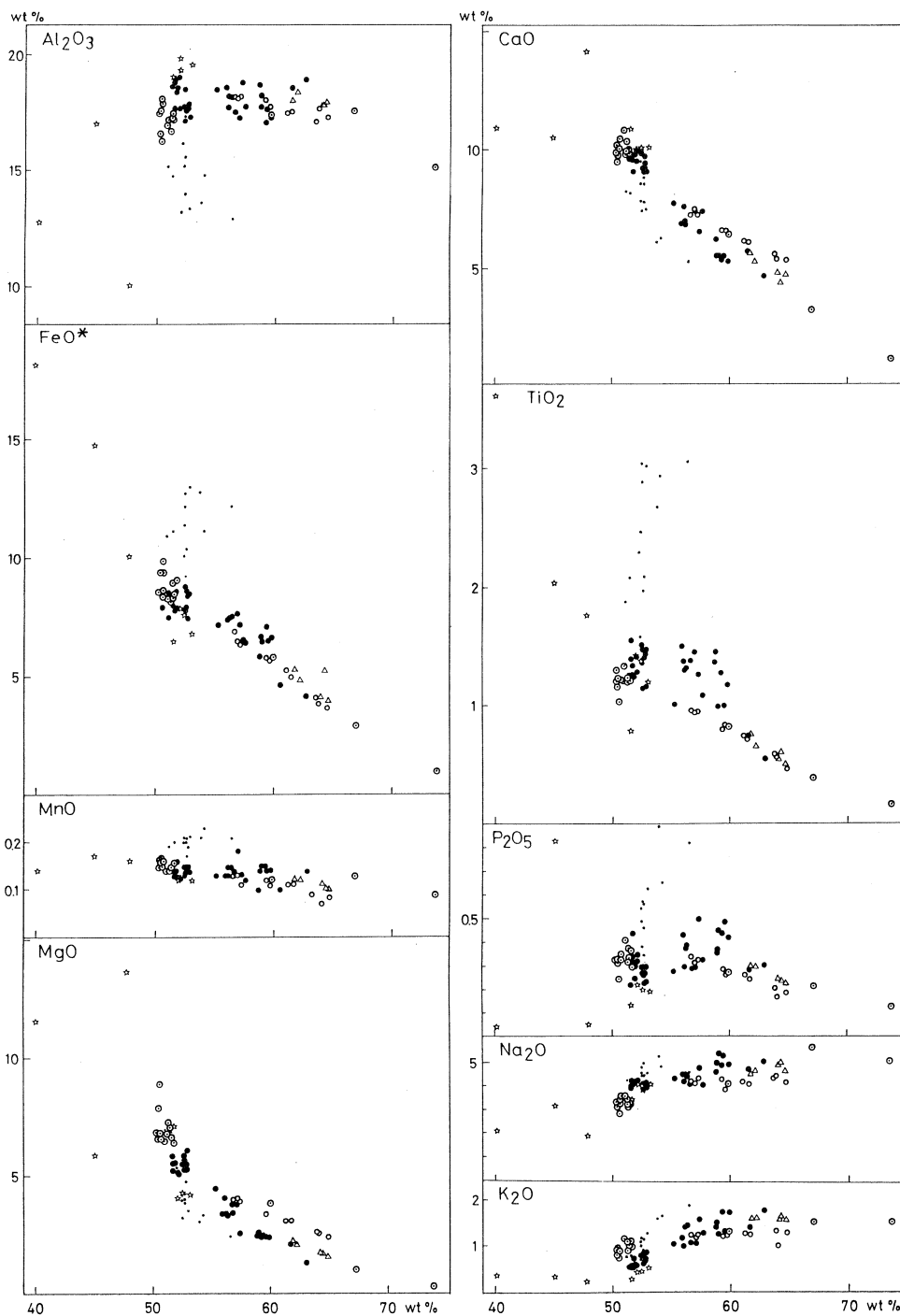
PAA : photon activation analysis  
NAA : neutron activation analysis

Lu, Zr, Hf, Th, U, Ta, Co, Niの21微量元素の測定は、武蔵工業大学原子炉の中央実験管を使用し、中性子放射化分析によって行われた。

試料の採集地点を第2図に、また主成分元素および微量元素の分析結果を第2表と第3表に示す。異なる分析方法で定量された元素については、分析方法を明記して両方の値を表示した。

## § 5. 分析結果

第1・2期の玄武岩・安山岩類と第4期の杏仁・種富溶岩とが非常に良く似ているのは岩石記載でも述べたが、化学組成でも同じ傾向を示す。そのため今後の議論ではこれらを一連のマグマ系列として扱うが、杏仁溶岩中の分化岩は特異な組成をもつため、ここでは別のマグマ系



第3図 主成分組成変化図。

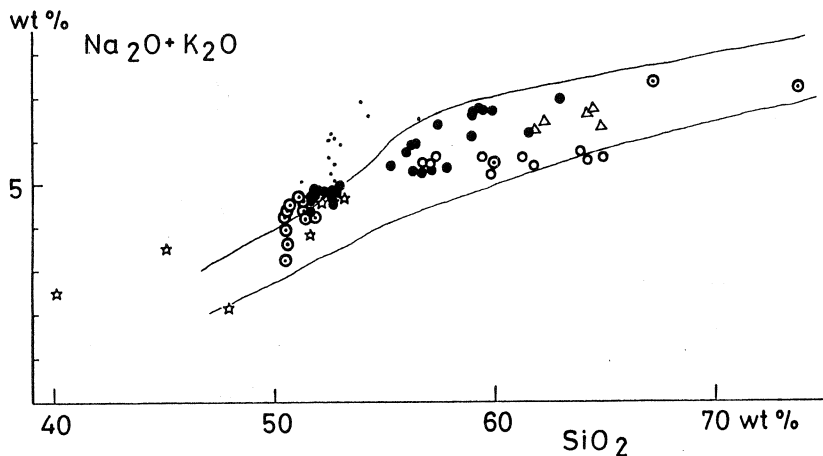
黒丸：第1・2・4期噴出物，白丸：第3期噴出物，白丸+点：第5期噴出物，点：第4期噴出物の分化岩体，星：捕獲岩，三角：基盤岩。

列として扱う。

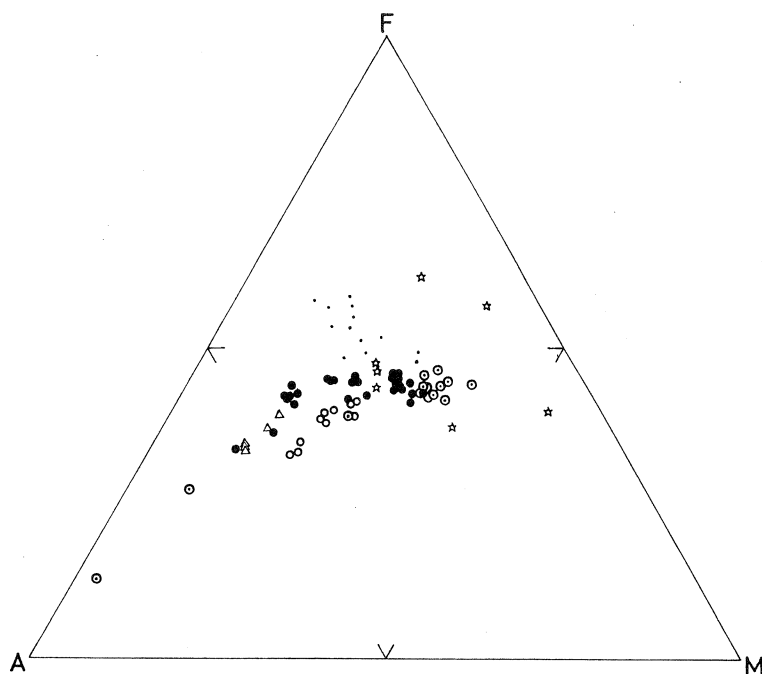
主成分元素の変化を第3図に示す。この図には今回測定した分析値とともに、松井他<sup>8)</sup>と吉田他<sup>9)</sup>による分析値もプロットされている。第1・2期の岩石は玄武岩から安山岩にかけて一連のトレンドをなしているが、ややばらつきが大きい。第3期の岩石は第1・2期とは異なるトレンドを示し、かつばらつきが少ない。両者を比較すると $\text{Al}_2\text{O}_3$ はほぼ同じ値であるが、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ は第3期の岩石の方が富んでおり、他の元素は第1・2期の岩石の方が富んでいる。

第4期と第5期の玄武岩を比較すると、後者の方が $\text{SiO}_2$ に乏しく、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ に富んでいる。第4期の溶岩中の分化岩体の組成変化は、火山岩に比較して $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ は大きく増加するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ は減少している。これは溶岩の斑晶が主にカンラン石と斜長石のためである。杓形溶岩のすぐ後に流出したと思われる種富溶岩は第1・2期の安山岩類と類似しており、また第5期のギボシ沼溶岩の安山岩部分は第3期の岩石と同じ領域にプロットされる。第5期の2つの軽石はどちらかのトレンドの延長部に相当するわけではなく、独立した領域を占めている。

$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 図(第4図)では第1・2期は高アルミナ玄武岩領域の上部の境界線付近を占めるが、第3期は高アルミナ玄武岩の領域からソレアイトの領域へと変化している。第4・5期の玄武岩は共に高アルミナ玄武岩領域からアルカリカンラン石玄武岩の領域にプロットされている。なお杓形溶岩中の分化岩体はアルカリ岩系のトレンドを示しているが、噴出岩で最もフェルシクな軽石でも高アルミナ玄武岩の領域内にプロットされている。



第4図  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 図。  
記号は第3図参照。



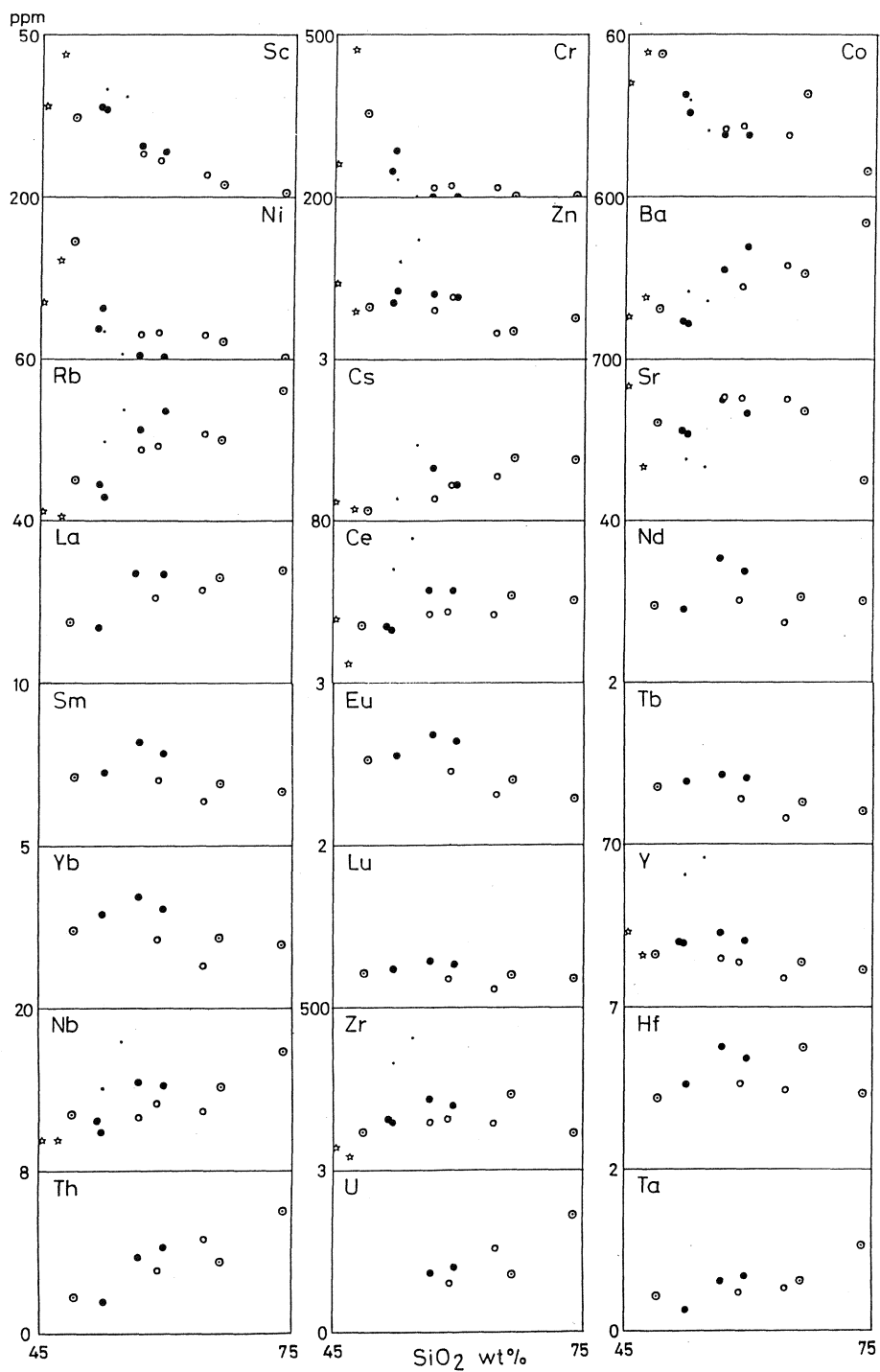
第5図 A F M図。  
記号は第3図参照。

A F M図(第5図)でも第1・2・4期, 第3期, 第5期の火山岩および第4期の分化岩体は互いに異なる領域にプロットされる。このうち分化岩体はFeOに濃集するトレンドを示し, 第3期はFeOが減少するカルクアルカリ・トレンドを示す。第1・2・4期は両者の中間領域を占めている。

微量元素については, 同一試料を異なる分析方法で測定したが, 両者の測定値の間に著しい差異は認められず, 特に問題となることはない。ただしCoについては, 1試料が著しく高い値を示しており, 粉碎時に汚染された可能性もある。

微量元素の変化も各ステージで特徴的なトレンドを示す(第6図)。分析数が限られてはいるが, 主成分元素の変化と対応させると, それらの変化傾向も明瞭となる。SiO<sub>2</sub>の増加につれ全体が比較的単調に減少するのはScのみである。Cr, Niは第1・2・4期の玄武岩から安山岩にかけて急激に減少するが, 第3期ではほぼ一定の値である。Coについては1試料は問題があるが, 全体の変化傾向はCr, Niと同じである。逆に増加するのはBa, Rb, Cs, La, Th, U, Taがある。各元素の濃集の度合いは, 第1・2・4期の方が第3期より大きい。玄武岩よりは濃集しているが安山岩ではほぼ一定な値をもつ元素にはCeがある。玄武岩から安山岩にかけて最初は濃集するが後に減少するトレンドを示す元素としては, Sr, Nd, Sm,





第6図 微量成分組成変化図。  
記号は第3図参照。

Eu, Tb, Yb, Lu, Y, Zr, Hfがある。第3期の岩石は安山岩～デイサイトであり、また第5期の軽石はデイサイト～流紋岩のため、これら元素は減少するのみである。なおNb, Znに関しては、流紋岩で濃集する特異なトレンドとなっている。

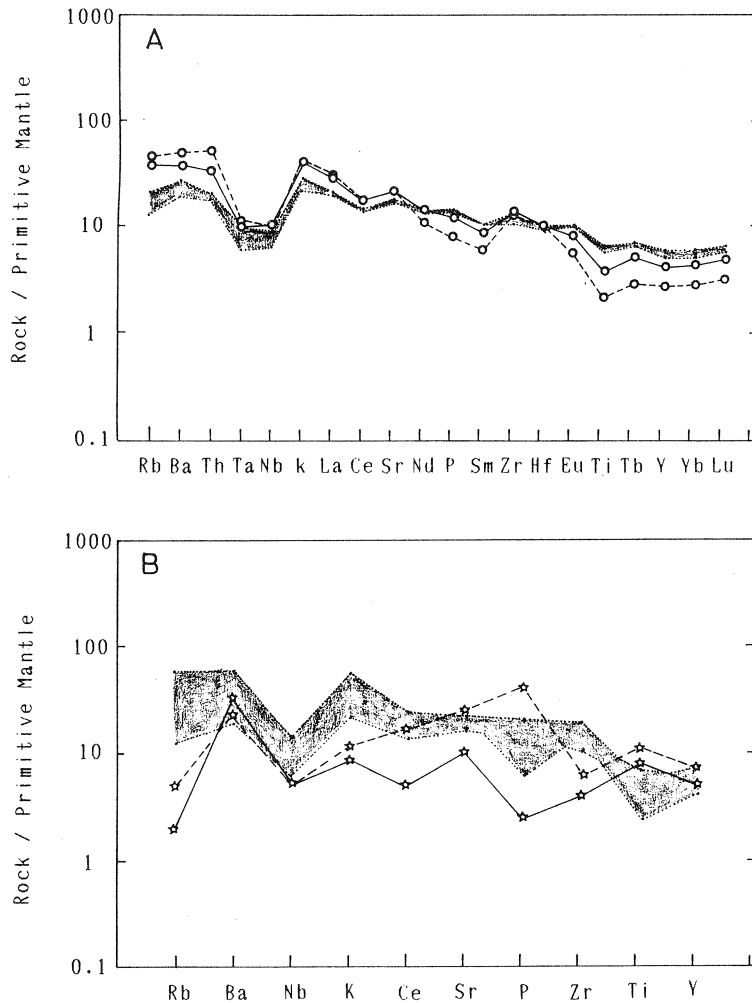
## § 6. 考 察

利尻火山にはアルカリ岩系の玄武岩とカルクアルカリ岩系の安山岩～流紋岩が産出するが、これらは噴出期単位で特有の化学的性質を持っている。例えば新期の2種類の玄武岩を比較すると、第5期の玄武岩の方がSiO<sub>2</sub>に乏しく、低いFeO\*/MgO比、高いNi, Cr量であり、より未分化な玄武岩であるが、K<sub>2</sub>O, Ba, Rb, 軽REE等のインコンパティブル元素にも濃集している。両者の差異は晶出分化作用では導きあうことはできず、互いに異なる初生マグマに由来していると判断される。

第1・2期の岩石は玄武岩から安山岩まで一連のトレンドをなすが、SiO<sub>2</sub> wt.%が53～55%の岩石はなく、組成頻度ではバイモーダルとなっている。また第3期は安山岩とデイサイトからなるが、前者とは異なる別のトレンドを示す。このトレンドはSiO<sub>2</sub>が増加してもK<sub>2</sub>Oや各種の微量元素の変化に乏しい。この変化傾向はトレンドをつくる端成分マグマ間の混合では説明可能であるが、純粋な晶出分化作用や玄武岩質マグマと端成分マグマとの混合、あるいは他のトレンドのマグマとの混合では説明出来ない。これらの関係は火山岩の微量元素含有量をMORB組成で規格化したパターンで比較すると、より明瞭となる。

第4期と第5期の玄武岩を規格化パターンで比較すると、元素間の濃集度の違いは認められるが、全体の傾向はかなり一致している(第7図, A)。しかし古期の安山岩類と玄武岩類とを比較すると、軽REEは濃集するが、重REEは逆に減少している。この軽REEと重REEのシーソーパターン現象は安山岩の組成内でも観察され、第3期の岩石が顕著である。晶出分化を仮定した場合、重REEが濃集しないパターンをつくるには、重REEの分配が大きな角閃石などの晶出・分離を考えねばならない。しかし角閃石を主とした晶出分化でも、重REEがこれほど減少するトレンドをつくることは難しく、磷灰石やザクロ石などの分離が必要かもしれない。なお利尻火山の岩石では、角閃石の斑晶をもつものは極めて少ない。それゆえ晶出分化作用を仮定した場合には、地殻の深部では角閃石を晶出させるだけの高い含水条件下にありながら、浅所では角閃石が晶出できない環境に変える機構がなければならない。火山の噴火現象を考慮すると、これは現実的なモデルとはいえない。

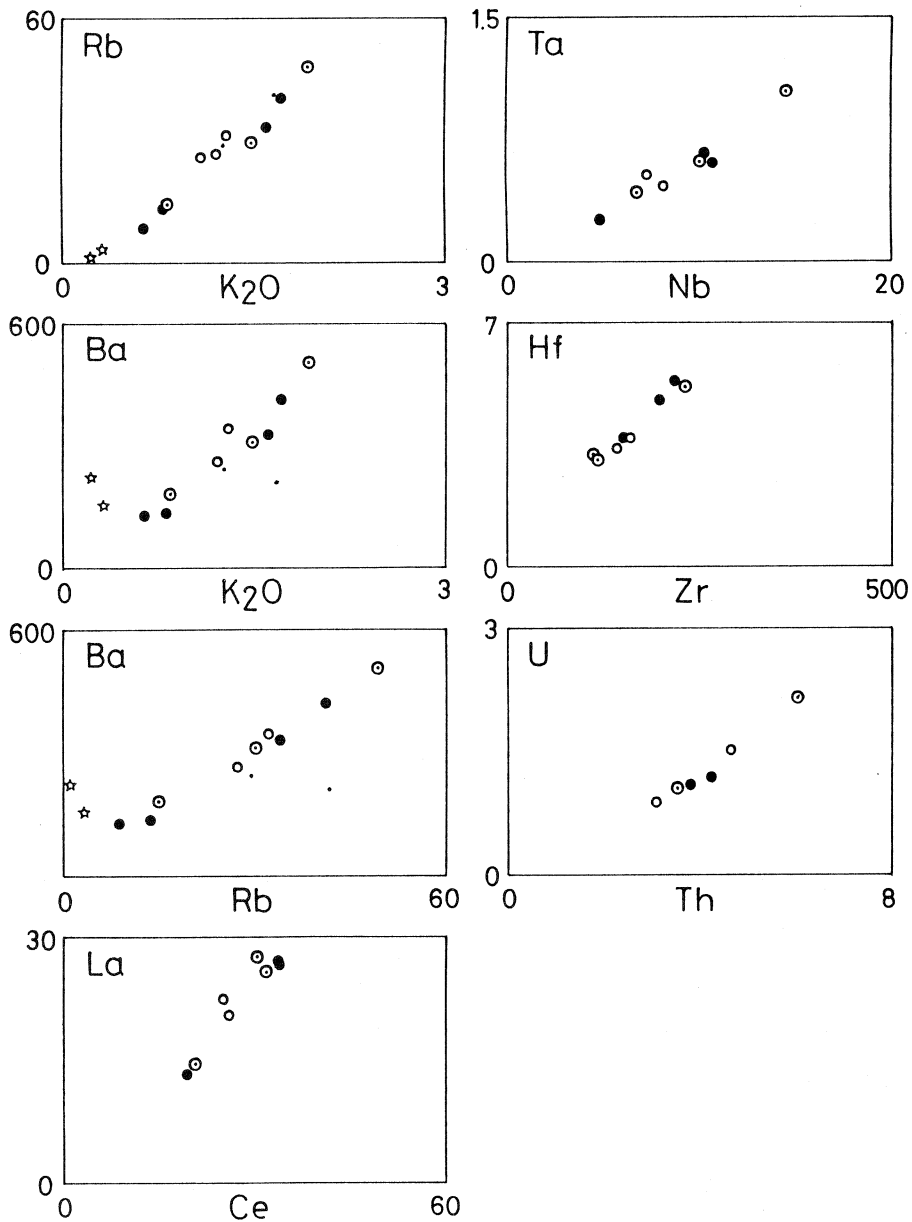
第1・2・4期の安山岩類は記載岩石学および主成分組成では玄武岩との同源性が強いが、



第7図 インコンパティブル元素の岩石/初生マントル規格化パターン。  
 A 影部分：第4・5期玄武岩，実線：試料No.18，破線：試料No.23。  
 B 影部分：火山岩，星印：捕獲岩，実線：試料No.42，破線：試料No.44。

規格化パターンでは第3期の安山岩・デイサイトと類似したシーソーパターンを示す。また玄武岩から安山岩にかけて組成の不連続があり，ここでも完全な組成の連続性はないようだ。玄武岩質マグマが地下浅所のマグマ溜りで晶出分化を行えば，第4期の分化岩体のようなアルカリに富むトレンドをつくるはずである。また第5期のデイサイト・流紋岩も，共存する玄武岩との同源性は薄い。なお $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値もステージごとに異なっており，起源物質の同比が互いに異なっていた可能性が大きい<sup>10)</sup>

このように利尻火山では2種類の玄武岩，2種類の安山岩のほか，デイサイトと流紋岩を産



第8図 インコンパティブル元素間の変化図。  
記号は第3図参照。

出するが、これらは互いに独立した関係で生成したと考えざるをえない。また同一ステージであっても、端成分をなすマグマの起源物質の組成は異なっているらしい。これをさらに類推すれば、かなりの火山岩類は、互いに独立して発生している可能性も考えねばならないであろう。

一方、規格化パターンで比較すると、すべての火山岩は互いに類似したパターンを示す(第

7 図, B)。さらにインコンパティビリティの高い元素間の比率をとると, すべての分析値が直線的に配列することがある(第 8 図)。 $K_2O-Rb$ ,  $K_2O-Ba$ ,  $Rb-Ba$ ,  $Ce-La$ ,  $Nb-Ta$ ,  $Zr-Hf$ ,  $Th-U$ などはその代表例である。このことは利尻火山のマグマの起源物質には, これら元素に関して, 何らかの同源性があることを強く示唆している。

以上述べた特徴をまとめると, 利尻火山のマグマには噴出期ごとの不均質性と, マグマ全体を通じての同源性が認められることになる。利尻火山でのマグマ成因論は, これらの現象を矛盾なく説明できるモデルでなければならない。

晶出分化作用以外でこれら多様なマグマをつくる機構としては, 含水条件下のマントルで初生的に発生させるか, 玄武岩質マグマの混成作用か, 地殻物質の部分熔融しかないであろう。マントルからの初生マグマなら高いMg値をもつはずであるが, そのような岩石は見られない。また混成作用では,  $^{87}Sr/^{86}Sr$ の挙動を説明するのが難しい<sup>10)</sup>。それゆえ地殻の部分熔融が最も現実的なモデルといえよう。ただしこのモデルでは均質な地殻物質を仮定しても, 熔融のプロセスや熔融度の違いにより, マグマの組成が変化する。また熔融物質に不均質性があると, より広範囲な組成の変位が現れ, それらは混成作用の効果として認知される。またマグマの移動の過程でマグマの混合も当然生ずるであろう。いずれにせよ混成作用やマグマの混合は, 部分熔融には必然的に伴う現象といえる。それゆえ現時点では, マグマの成因におけるそれら作用の役割の程度を見積り, 分離して論証することは難しい。

利尻火山に産出する地殻の中～下部起源の捕獲岩の種類は多様であるが, 角閃石が主要な構成鉱物であり, マグマの起源物質も角閃石に富む岩石と推定される。また安山岩類のYや重REEの挙動も, マグマの成因に多量の角閃石が関与していたことを示唆している。ただし捕獲岩類の規格化パターンは多様であり, 火山岩とは明瞭に異なっている(第 7 図, B)。一の目瀉の捕獲岩類の規格化パターンも火山岩とはかなり異なっており, 捕獲岩とマグマとは他源的とみなされている<sup>14)</sup>。今後詳細に検討しなければならないが, 利尻火山における捕獲岩類も利尻火山のマグマからの集積岩, あるいはマグマの起源物質ではない可能性がある。捕獲岩類がマグマの起源物質でないとする, マグマが発生する付近の地殻の状態をリアルに想像できるデータは非常に乏しいことになる。マグマの起源物質の実態が不明なままでは, その部分熔融により生ずるマグマの組成を論理的に予測することは不可能である。しかし各種の捕獲岩類や火山岩の元素の特徴および地球物理学的データを総合する限り, 地殻の下部を構成する岩石は角閃石に富む玄武岩質の物質と仮定することができる。

角閃石に富む玄武岩質の物質が熔融すれば, 結果的には角閃石の晶出分化と同様の効果をも

たらずことになる。この可能性については、実験岩石学的な研究からも推定されている<sup>11-13)</sup>。含水条件下での玄武岩の溶融では、角閃石の分解溶融が行われている間は、安山岩質マグマが生産される。それゆえ島弧におけるカルクアルカリ安山岩の卓越性、および安山岩類に見られる重REEの水平な規格化パターンが同時に説明できる。なお利尻火山の安山岩類に顕著な重REEの減少する規格化パターンは、ザクロ石を含む起源物質の部分溶融で説明できるかもしれない。

このような下部地殻がどのように形成されたのかに関しては、説得力のある解釈が見当たらない。だが利尻火山のマグマにおける元素の不均質性と同源性から推定する限り、下部地殻物質も火成活動とともに形成され、それがまたマグマの起源物質ともなったと考えるのが妥当である。具体的なイメージとしては、地殻下部に貫入・固結した玄武岩質マグマが、そこでの物理条件下で安定な鉱物組み合わせの変成岩（例えば角閃岩など）に変化した状態が推定される。変成条件が異なれば鉱物組み合わせも異なり、それら物質の部分溶融で生ずるマグマでは、元素の挙動も多様なものにならざるをえない。

なお一般論としては、晶出分化作用と混成作用を合せると、地殻の部分溶融モデルと同じ組成のマグマをつくることも可能であろう。それゆえ化学組成のみでは、どちらが現実的かを判断するのは難しいかもしれない。より現実的なモデルをつくるためには、晶出分化と部分溶融での元素の挙動の違いを調べるだけでなく、量的な問題やマグマの組成変化に要する時間など、様々な側面からも考察しなくてはならない。

いずれにせよ新期の火山岩で観察されたような、組成・成因系統の異なるマグマがほぼ同時に噴出している現象は、2つのマグマが噴火直前に地下浅所のマグマ溜りに存在していたことを意味している。Takahashi<sup>13)</sup>が示したように、マントル起源の玄武岩質マグマが下部地殻を溶かす熱源で、安山岩～流紋岩は地殻の溶融で生じたマグマと仮定すると、上記の現象や、第4・5期におけるマグマ組成のバイモーダルな噴出頻度も無理なく解釈できる。このモデルは利尻火山の他のステージの火山岩の成因にも適用できるものと思われる。

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、榊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センターの中村尚司教授、山寺亮博士をはじめ職員の方々にお世話になった。また蛍光X線分析では、東京大学地震研究所の荒牧重雄教授にお世話になった。岡山大学 高橋栄一、茨城大学 高橋正樹、東京大学 野津憲治、藤井敏嗣、富山大学 氏家 治の各博士には有益な討論をしていただいた。以上の方々

に感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) H. Kuno : Bull. Volcanol. **20** (1959) 37.
- 2) 勝井義雄 : 北海道地質要報 **38** (1959) 27.
- 3) Y. Katsui : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, **11** (1961) 1.
- 4) 青木謙一郎 : 釧山地質特別号 No.11 (1983) 79.
- 5) Y. Katsui : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, **8** (1953) 245.
- 6) Y. Katsui, Y. Oba, S. Ando, S. Nishimura, Y. Masuda, H. Kurasawa, and H. Fujimaki : J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, **18** (1978) 449.
- 7) 小林哲夫 : 地質雑 (印刷中)
- 8) 松井和典, 一色直記, 秦 光男, 山口昇一, 吉井守正, 小野晃司, 佐藤博之, 沢村孝之助 : 5万分の1地質図幅「利尻島」および同説明書(1967) p. 25.
- 9) 吉田武義, 山口輝彦, 川崎泰照 : 岩鉱 **76** (1981) 181.
- 10) 野津憲治, 小林哲夫 : 火山 第2集 **30** (1985) 103.
- 11) J. R. Holloway and C. W. Burnham : J. Petrol. **13** (1972) 1.
- 12) R. T. Helz : J. Petrol. **17** (1976) 139.
- 13) E. Takahashi : J. Volcanol. Geotherm. Res. **29** (1986) 355.
- 14) 青木謙一郎・吉田武義 : 核理研研究報告 **19** (1986) 279.



## IV. 加 速 器 · 測 定 器



## MWPCを用いた(e, π)反応測定系

核理研, 教養部\*

竹下邦和・小林毅範・加賀谷聡  
庄田勝房・坪田博明\*

従来, 東北大学核理研(e, π)グループでは, SSDを用いてπ中間子を検出していた。しかし近年 SSDの老朽化が進み, 正常に作動するSSDは, 6~7割である。このSSDは, 既に製造中止となっており, 新しいSSDと交換する事は困難である。従って, 我々はSSDに代るπ中間子検出器として, 電子検出器として開発されたMWPCに粒子識別の為のback-up counterを設置し, π中間子検出器として用いる事に成功した。以下その概略を報告する。

## § 1. Background 及び検出器に

## 望まれる性能

π<sup>+</sup>中間子測定の際 backgroundとなるのは, 主に標的中での対生成による陽電子である。Tsai<sup>1)</sup>によると電子による対生成の生成量は次式で表される。

$$Y = \frac{NX_0}{A} T \left( \frac{T}{2} + t \right) \times \int_{k_{\min}}^{E_0 - m} \frac{\sigma(k)}{k} dk$$

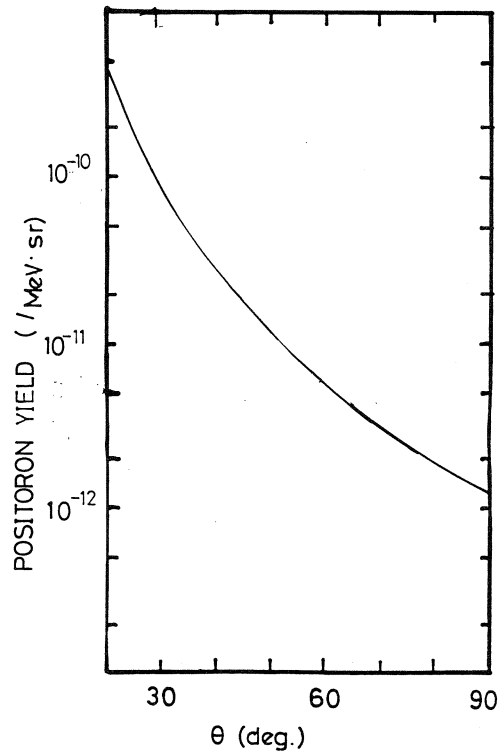
N: アボガドロ数

A: 標的の質量数

T: 輻射長単位で測った標的の厚さ

$$t = 0.017$$

生成量は, およそZに比例するが,<sup>56</sup>Feの場合の計算を第1図に示す。



第1図 <sup>56</sup>Feからの対生成による陽電子の生成量。

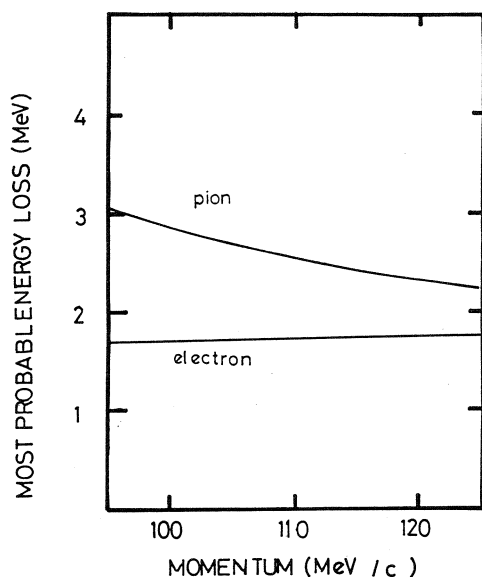
$\pi$  中間子の生成量は、光子スペクトラムと  $(r, \pi)$  反応微分断面積の積である。光子数として、立ち上りから 0.5 MeV 下がった所の値を用い、 $(r, \pi)$  反応微分断面積として標準的な値である  $0.5 \mu\text{b}$  を用いると、例えば  $^{56}\text{Fe}$  の場合、散乱角  $30^\circ$  では、 $\pi$  中間子と陽電子の生成量の比は、約  $10^{-4}$  である。従って、例えば  $^{56}\text{Fe}$  の  $(r, \pi^+)$  反応を散乱角  $30^\circ$  で測定する為には、少なくとも  $10^{-4}$  以上の確率で陽電子を排除しなければならない。

## § 2. 粒子識別の方法

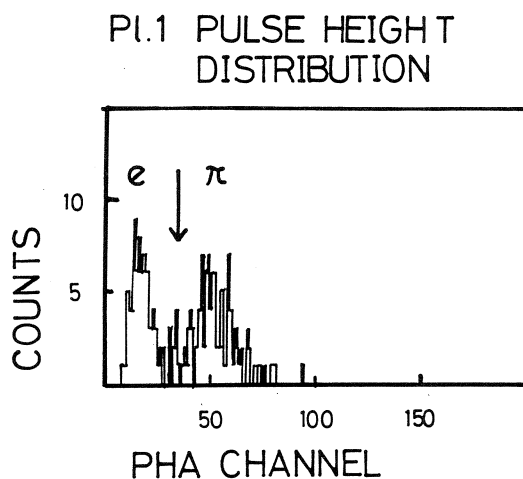
MWPC の出力は、粒子のエネルギー損失に比例するが、MWPC 中のエネルギー損失は、電子と  $\pi$  中間子では大きな差はなく、又出力の揺らぎも大きい為、MWPC だけでの粒子識別は不可能である。従って我々は MWPC の後方にプラスチック・シンチレータ 2 層、チェレンコフ・カウンタ 1 層を設置し粒子識別した。

backup counter の大きさは、プラスチック・シンチレータ 1 層目は、 $35 \text{ mm} \times 480 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、2 層目は、 $35 \text{ mm} \times 480 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 、チェレンコフ・カウンタは  $80 \text{ mm} \times 580 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$  である。

プラスチック・シンチレータの発光量はエネルギー損失に比例するので粒子識別が可能であ



第 2 図 プラスチック・シンチレータ 1 層目の電子と  $\pi$  中間子のエネルギー損失。



第 3 図 プラスチック・シンチレータ 1 層目の波高分布 (運動量  $\sim 105 \text{ MeV}/c$ )。

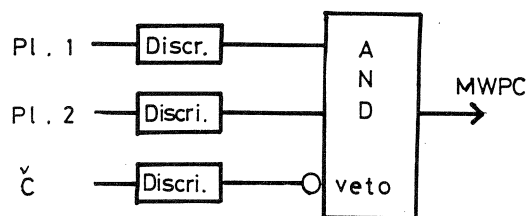
る。第2図に電子と $\pi$ 中間子のプラスチック・シンチレータ1層目でのエネルギー損失の計算値を示す。又、我々の用いたチェレンコフ・カウンタは、屈折率が1.5であるので、48 MeV以下の $\pi$ 中間子に対しては、チェレンコフ光を発しない。

従って、プラスチック・シンチレータ1層目、2層目が共に、電子との分離の為に discri level を超え、且つチェレンコフ・カウンタが発光しなかった場合にのみ MWPC の gate を開き、 $\pi$ 中間子を測定した。

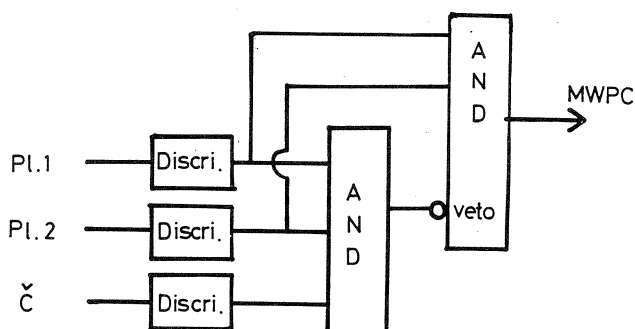
実際のプラスチック・シンチレータ1層目の波高分布を第3図に示す。1st peak は電子、2nd peak は $\pi$ 中間子による peak である。矢印の位置に discri level を設定した。

### § 3. 回路系

上述の要求を満たす最も簡単な回路を、第4図に示す。しかし実際に我々が用いたモジュールは、veto 入力の計数率が多くなると、正確に veto がかかなくなる為、我々は、第5図のような回路を用いた。即ち、プラスチック・シンチレータで、電子との分離の為に discri level を超えた電子に対してのみ veto がかかるようにした。第4図及び第5図の回路で、チェレンコフ・カウンタの discri level を変化させたときの、MWPC の計数率の変化を第6図に示す。この時、プラスチック・シンチレータの discri level は電子を数え落さないように設定してある。discri level が、十分高いときは、discri level を超える電子



第4図 簡単な回路。



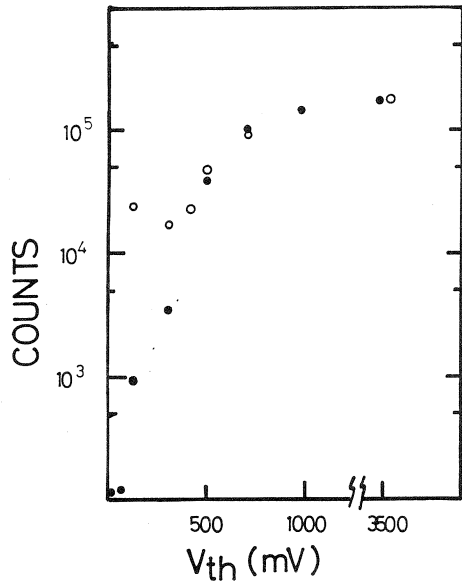
第5図 改良された回路。

は殆どないために、散乱電子を殆ど全て検出している。discr level を下げていくと、電子に依る veto がかかるようになり、計数率は下がる。最小の計数率と最大の計数率の比がこの系で到達できる最良の rejection factor であり、我々の改良された回路では rejection factor は、約  $5 \times 10^{-4}$  である。

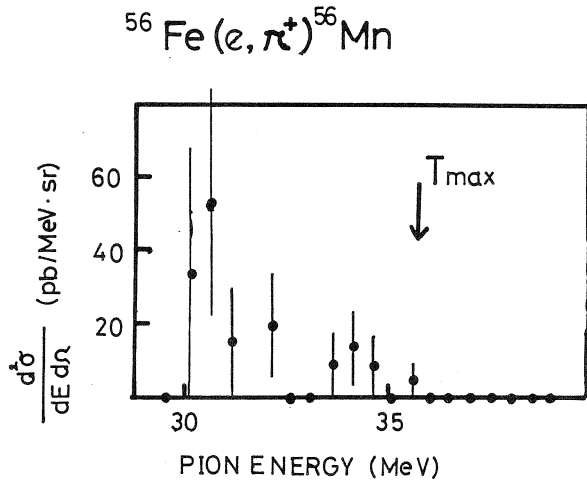
§ 4. 測定結果

§ 1 で述べたように  $(e, \pi^+)$  反応の測定は、重核になる程、又散乱角が前方になるほど background が増加し困難になる。そこで  $(e, \pi^+)$  反応の測定限界を調べるために  $^{56}\text{Fe}(e, \pi^+)$  反応の測定を散乱角  $30^\circ$  及び  $60^\circ$  で行った。第 7 図に散乱角  $60^\circ$  の場合のエネルギー・スペクトルを示す。この反応において運動学的に発生しうる  $\pi$  中間子の最大エネルギーは、 $T_{\text{max}} = 35.4 \text{ MeV}$  である。エネルギー・スペクトルは  $T_{\text{max}}$  から立ち上り、 $T_{\text{max}}$  以上の領域には計数がない。このエネルギー・スペクトルは約 2 時間の測定によるもので、計数は 13 counts である。通常我々が 1 つの散乱角について測定する時間は 10~20 時間であるので、 $^{56}\text{Fe}(e, \pi^+)$  反応については、散乱角  $60^\circ$  以上では研究可能であると考えられる。

散乱角  $30^\circ$  の測定は、測定時間が短く統計が足りないので、測定の可能性は判断できない。



第 6 図 アンチ・コインシデンスカーブ。  
○：第 4 図の回路，  
●：第 5 図の回路。



第 7 図  $^{56}\text{Fe}(e, \pi^+)^{56}\text{Mn}$  反応の放出  $\pi^+$  のエネルギー・スペクトラム。

## § 5. 議 論

§ 2 で述べたように、粒子識別の方法として、プラスチック・シンチレータによる  $\Delta E$  による方法とチェレンコフ・カウンタによるアンチ・コインシデンスの方法を組み合わせ用いているが、 $\Delta E$  による方法は、 $\pi$  中間子のエネルギーによって  $\pi$  中間子の検出効率に変化する可能性があるため好ましくない。

チェレンコフ・カウンタによるアンチ・コインシデンスの方法は、チェレンコフ・カウンタで電子を数えおとすと、 $\pi$  中間子であると識別されるので、数えおとす確率を、必要とされる rejection factor 以下に押さえないといけない。

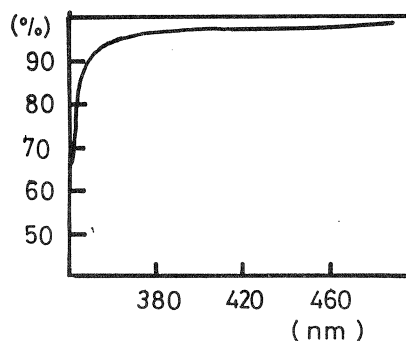
チェレンコフ・カウンタが電子を数えおとす原因は次の2つが考えられる。

1 プラスチック・シンチレータによる多重散乱に依って電子がチェレンコフ・カウンタに入射しない。

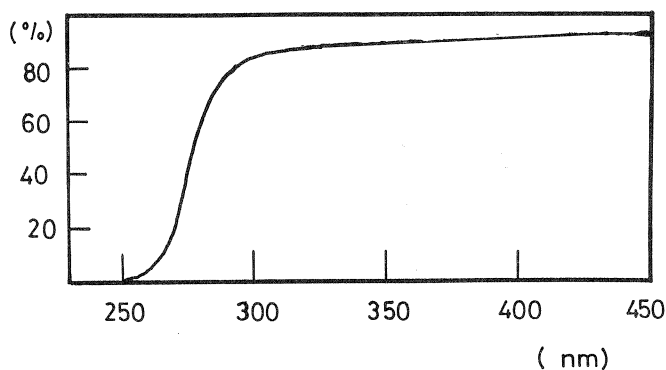
2 統計的な数えおとし。

チェレンコフ・カウンタはプラスチック・シンチレータに比べて十分大きいので、1による数えおとしは殆どないと考えられる。

2については、1個の入射粒子によって光電子増倍管の光電面から放出される平均の光電子数を  $m$  とすると、光電子増倍管の出力波高分布は、ポアソン分布



第8図 オプテカル・セメントの光の透過率。



第9図 チェレンコフ・カウンタの光の透過率。

$$P(x) = \frac{m^x}{x!} \exp(-m)$$

であり、光電子が放出されない確率、  
即ち、入射粒子を数えおとす確率は

$$P(0) = \exp(-m)$$

であたえられる。

平均の光電子数  $m$  は次式で与えられる。

$$m = P_1 \int M(\lambda) P_2(\lambda) \times P_3(\lambda) d\lambda$$

ここで、

$M(\lambda)$  : チェレンコフ光のスペクトラム

$P_1$  : チェレンコフ光の集光率

$P_2(\lambda)$  : チェレンコフ光の透過率

$P_3(\lambda)$  : 光電子増倍管の量子効率

である。

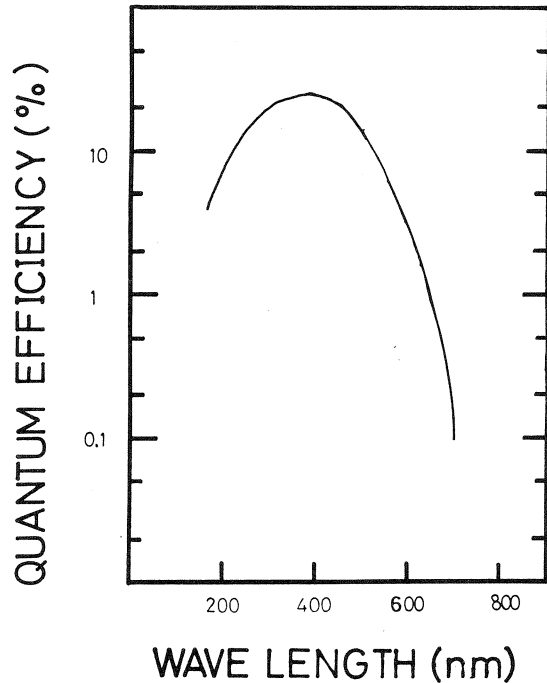
$P_3$  にはチェレンコフ・カウンタ自身の透過率及びカップリング部の透過率が含まれる。

集光率は、約10%である。又チェレンコフ・カウンタと光電子増倍管を接着しているオプティカル・セメントの透過率を第8図に、チェレンコフ・カウンタの透過率を第9図に、光電子増倍管(R1398)の電子効率を第10図にそれぞれ示す。我々のチェレンコフ・カウンタでは、 $m$  は約8となり、電子を数えおとす確率は約  $3 \times 10^{-4}$  となる。

## § 6. 今後の予定

§5 で述べたように、粒子識別はチェレンコフ・カウンタで行う方が望ましい。従って、より効率の良い wave length shifter を用いたチェレンコフ・カウンタを検討中である。

又、 $\Delta E$  による粒子識別の方法でも、より厳しい粒子識別が可能な list mode でのデータ



第10図 光電子増倍管(R1398)の量子効率。

収集を考えなければならない。

### 参 考 文 献

- 1) Yung-Su Tsai : Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 815.

## アルミニウム合金材の放射線腐食

核理研 今野 收

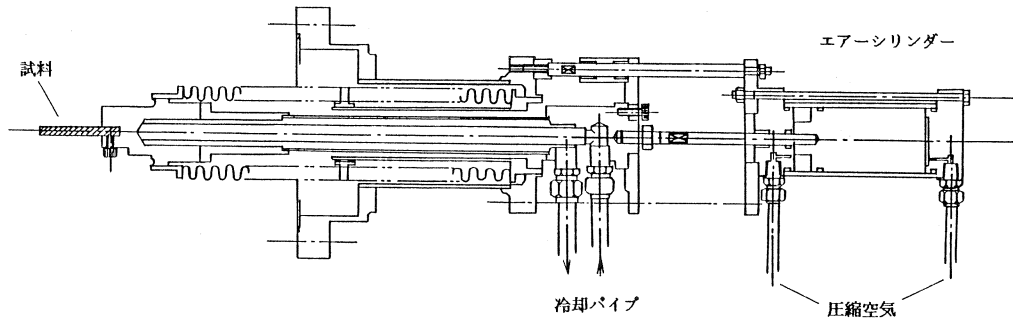
### § 1. はじめに

電子リニアックの真空系でAl合金材を使用している箇所として、中性子飛行管(TOF: A1050)、二次電子測定装置やファラデーカップ電流測定装置の電子ビーム入射窓(併. 真空シール)、コンフラット・フランジのガスケット(A1052)等がある。これらは開所以来の物で、約20年たった今でも健在である。又、最近ではII系のビームダクト(A6063)やII系分析ダクト(M6用偏向ダクト, A5052)等にAl合金材が使用されている。Al材は放出ガス量と残留放射能<sup>1)</sup>及び機械的な加工性等の点でSUSよりも真空材料として優れているが、水(冷却水)による腐食と機械的な強度の点ではSUS材に劣る。但し、高純度Alの場合には耐食性は十分である。Al合金材は種類が多く、調質によっても機械的な性質が変わるので使用場所に合った材質を選ぶ必要がある。そのため、現在電子リニアックに使用されている真空材料を真空中にセットし電子線を照射し材料の評価試験を行ってきているが、その際に使用した駆動部のAlベローに実験途中で腐食が発生した。SUSベローでは経験しなかった短時間での腐食がなぜAlベローで発生したのか、その腐食状況と背景について説明する。

### § 2. 装置の概要

現在、電子リニアックに使用されている真空材料(Al, Ti, Cu, SUS)に電子線ビーム(50MeV, 平均電流80 $\mu$ A)を照射した時に、各材料からの放出ガス量と放出ガス分圧及び組成がどのように変化するかを調べる為に第1図の様な装置を試作した。照射装置は放出ガス量を少なくする為に全てAl合金で製作し、駆動機構の先端にAl合金製冷却ブロックを溶接した。ブロックは蒸留水で20 $^{\circ}$ Cに冷却されている。冷却パイプは、途中までSUSパイプでブロックの手前でAl-SUSの爆着加工をした。尚、ベローは外側が真空で内側が大気圧となっている。このブロックに試料をネジ締めし電子ビームを照射し測定した。試料の先端にはクロメル・アルメル熱伝対(CA)が取り付けられており照射中の温度を測定している。又、実験室の温度は約17 $^{\circ}$ Cで湿度は40%以下で年間を通じてほぼ一定である。この試験の途中





第1図 照射用駆動機構概略図。

で先に、述べたように駆動機構に使用した Al 合金製ベローに真空リークが発生した。Al 合金製ベローを切断分解した結果、金属疲労によるものでなく水による腐食とみなされた為に様々な角度から、その原因を探ることにした。

### § 3. 照射による熱的な影響

試料の温度は、照射エネルギーを50MeV, 80  $\mu$ A, Al 材中でのエネルギーロス $\Delta E = 2.5 \text{ MeV} / (\text{g} / \text{cm}^2)$ として求めると<sup>2)</sup>、計算では約100°Cの温度になる。熱伝対 (CA) での測定温度はこの計算値よりも20°C~30°C程度、高く測定されている。試料を取付けているブロックの温度は20°Cに冷却されている事を考慮すると熱接触が悪いようである。しかし、試料からの熱がブロックを伝ってベローに熱的な影響を与える事は無いと考える。

試料の照射条件

- 電子エネルギー : 50MeV
- 平均照射電流 : 80  $\mu$ A
- 試料の寸法 : 40×40×4 mm
- 材 質 : Al

### § 4. 腐食面の分析

表面分析は、分析機器により元素の検出特性が異なるので複数の分析装置で測定し相互比較した。まず、実体顕微鏡と走査形電子顕微鏡 (SEM) で表面を観察し Al 表面に残った縞模様と腐食部分をX線マイクロアナリシス (EPMA, EDS), X線電子分光 (ESCA),

イオンマイクロアナライザー（IMA）により分析した。Al 合金製ベローの組成を第 1 表に示す。Al 合金製ベローの材質は分析の結果 A3004 材で耐食性に優れた材質で、装置に使用したベローの概略寸法図を第 2 図に示す。

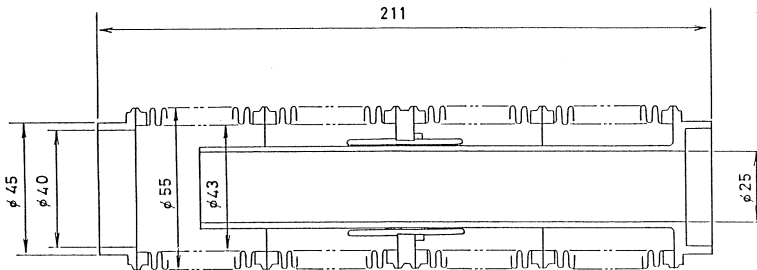
#### 4.1 SEM像と実体顕微鏡による表面観察

Al 合金製ベローを半分に切断し腐食部分（内面で大気圧側）を写したのが第 3 図である。表面には水が付着し乾燥したような跡がみられる。腐食部分は水が蒸発して不純物が濃縮され、白い粉の層（結晶）となり Al 面に付着したようである。ベローの真空側（外側）は、目視したかぎり異常はみられない。そこでベローの腐食部分を EDS の SEM で表面観察したのが第 4 図である。又、この腐食部を実体顕微鏡で観察しながら粉を針で丁寧に剥がし粉だけを IMA で分析した。しかし、表面に粉が付着していても下地には腐食が見られない箇所もあった。

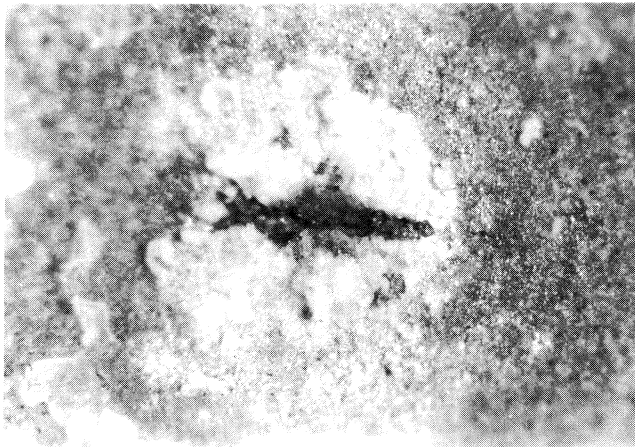
第 1 表 Al 合金製ベローの組成成分。

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
0.14	0.65	0.14	1.06	1.32	0.02	0.06	0.02	0.004
(Wt. %)								

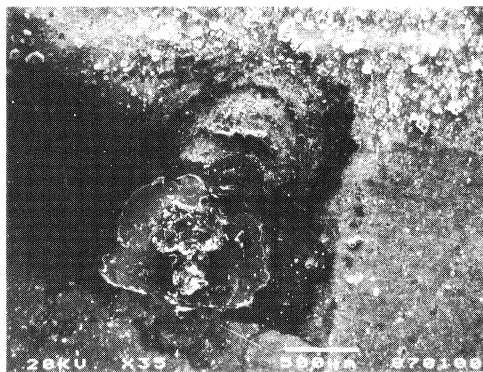
ベロー材質 = A3004



第 2 図 Al 合金製ベロー概略図。



第 3 図 実体顕微鏡による腐食部観察写真。



第4図 SEMによる表面観察写真。

#### 4.2 ESCA, EPMAによる分析結果

Al ベロー腐食部の小片を作り，表面の特徴ある場所をえらび，その状況をESCA，EPMAを使って分析した。分析機器によって検出元素の感度が異なるのでESCAで，Alの酸化物と酸素の濃度をしらべ，EPMAでNaより上の重い元素をしらべた。

##### ● ESCA（島津：650B型）による分析結果

Al面の変色部（黒色）をX線のビーム径を通常より広い6mmφとして観察した。この結果を第5図に示す。深さ方向に対するエッチングは行わず，表面だけの分析スペクトルをとった。この結果からAlのピークがAlの2p state（75 eV）と2s state（120 eV）に分かれたピークが観測された。スペクトルに見られるCの1s stateは装置，又は試料表面の汚染と思われる。先に述べたAlのピークとOの1s stateとOのKLL state（744 eV）の強度から黒色部には $Al_2O_3$ の酸化膜が出来ていると思われる。更に，表面汚染元素としてNa（263 eV）のピークが観測された<sup>3)</sup>。

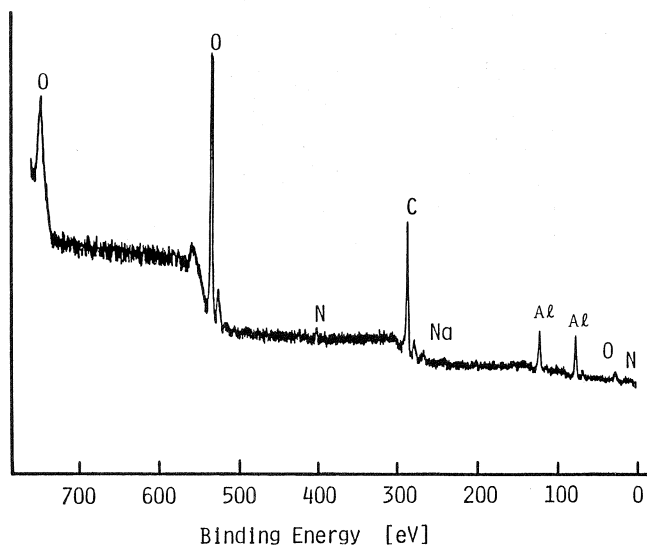
● EPMA（日立：X-650S+ケベックス7000Q）による分析結果EPMAのSEMを使用してAl表面を観察したのが第6図で元素分析箇所を，3箇所（写真中に示す）に分けて分析した。金属の表面を，腐食部（表示1・第7図），黒色部（表示2・第8図），比較的Al面の綺麗な部分（表示3・第9図）に分けて表面元素を観察した。

腐食部検出元素（表示1）・・・・・・ Al, Mn, Fe

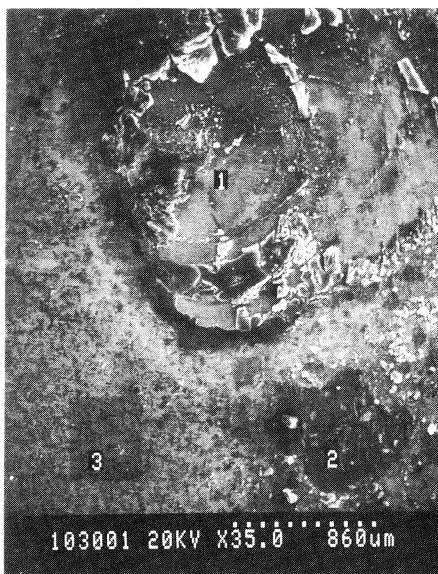
黒色部検出元素（表示2）・・・・・・ Al, (Cl), Mn, Fe, Cu

同上横軸拡大（写真7）・・・・・・ Mg, Al, Si, (S)

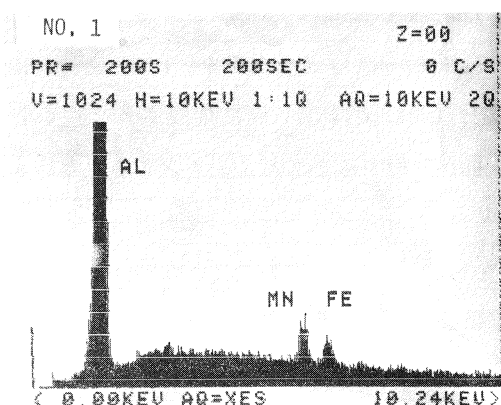
綺麗な面（表示3）・・・・・・ Al, Ca, Mn, Fe, Cu



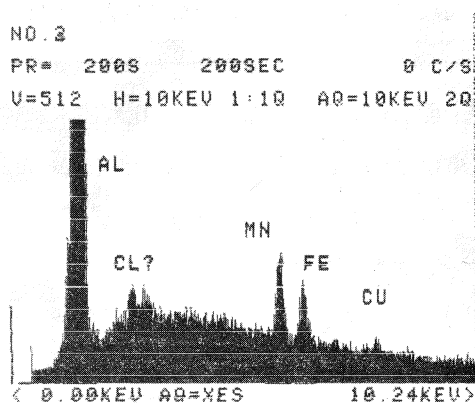
第5図 ESCAによる表面分析スペクトル。



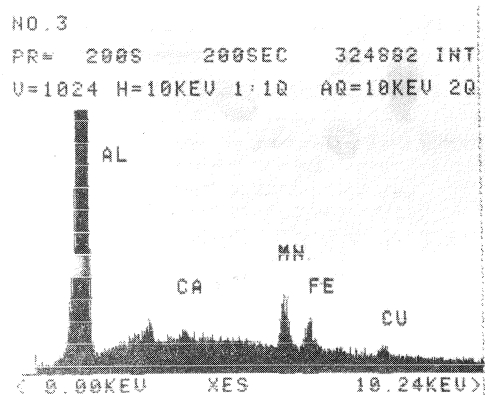
第6図 腐食部分解析写真。



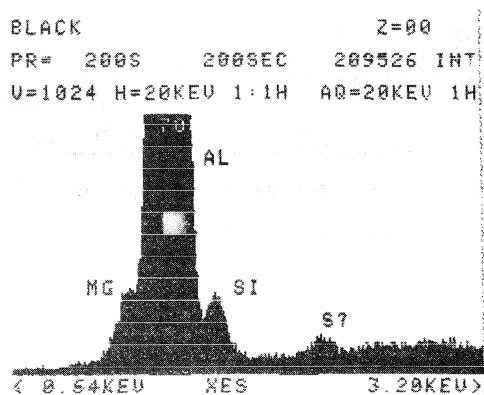
第7図 腐食部分の分析スペクトル  
(第6図中表示1)。



第8図 黒く変色した部分の分析スペクトル  
(第6図中表示2)。



第9図 変色していない部分の分析スペクトル  
(第6図中表示3)。



第10図 腐食部分の元素分析スペクトル。

のピークが観察された。表面の腐食が進行した部分から検出された元素は、Mn, Fe でAl 合金の成分として多く含まれている元素だけで、直接腐食に関係したと思われる元素は表面に見られない。Mg はEPMAの測定感度を高くしないと見えない。又、黒色部分からは腐食部よりもMn, Fe のピークが高く検出され、腐食部には見られなかったCl ? とCu が検出された。しかし、これらの元素により腐食が進行したと考えるのには無理がある。横軸(エネルギー幅)を拡大し元素分析したのが第10図で、拡大してやっとAl の隣りにMg, Si のピークが見える。Al の比較的汚染されていない部分(表示3)からは、他の部分と異なり組成に無いCa(水からか?)が検出された。

● IMAによる表面分析（日立：IMA-1）

IMAは、全ての元素に対して検出感度が有り信頼性が高い。表面分析をEPMAと同様にAl面上の黒色部（第11図）、比較的きれいな部分（第12図）、Al面に生成された白い粉（第13図）に分けて表面の元素分析を行った。Al面が分析中にあまりエッチングされないようにビーム径を800 $\mu\text{m}$ と広くして分析した。

○ 黒色部の検出元素（第11図）

表面から検出されたスペクトルの特徴としては組成になく、腐食に関係したと思われるNa, K, CaとAlの化合物（AlH, AlOH, AlO, Al<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O）が検出された。

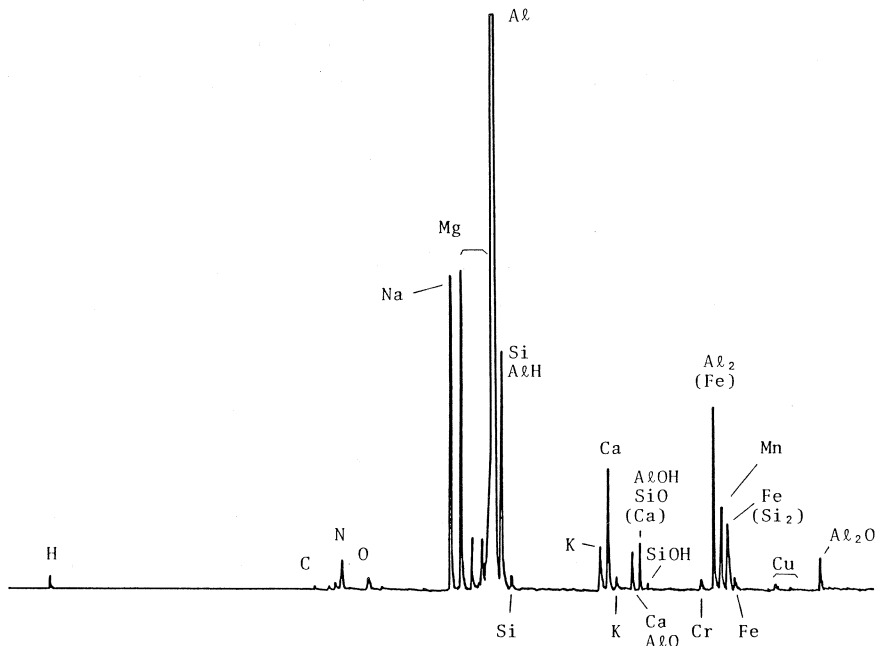
○ Al面の比較的きれいな面の検出元素（第12図）

検出元素の特徴としては、黒色部で強く検出されたNaよりもCaのピークが強く検出されEPMAと一致する。又、K、及びAlの酸化物の検出強度は黒色部とあまり変わらないがFeのピークは、かなり強く検出された。

EPMAでのMnとFeの検出強度、及びAlの組成成分や黒色部のIMAの分析結果からみて、比較的きれいな面のほうがFeの検出強度が強く出ている。

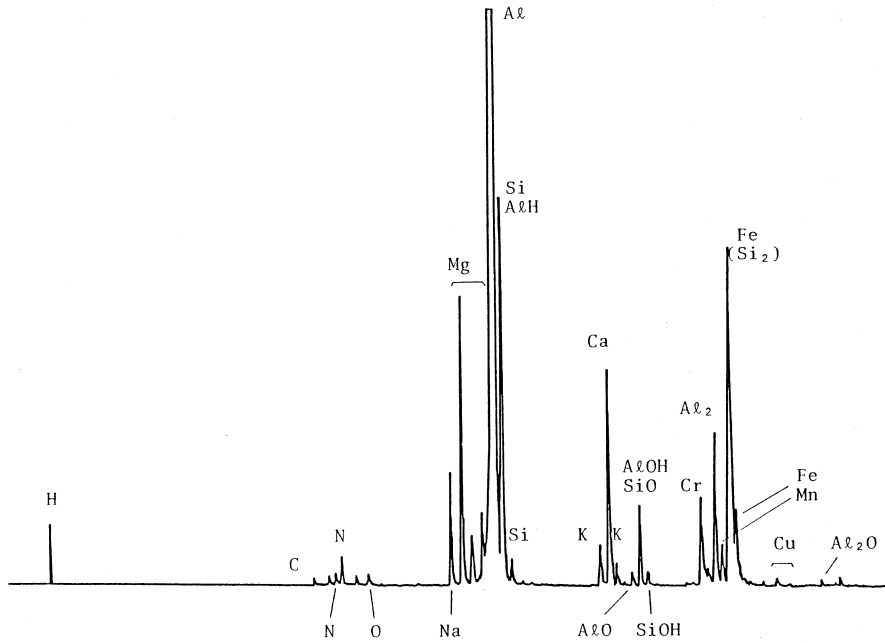
○ 白い粉（腐食部）の元素分析（第13図）

実体顕微鏡を使用して腐食部の白い粉を丁寧に剥がしInのプレートに粉を集めて分析し

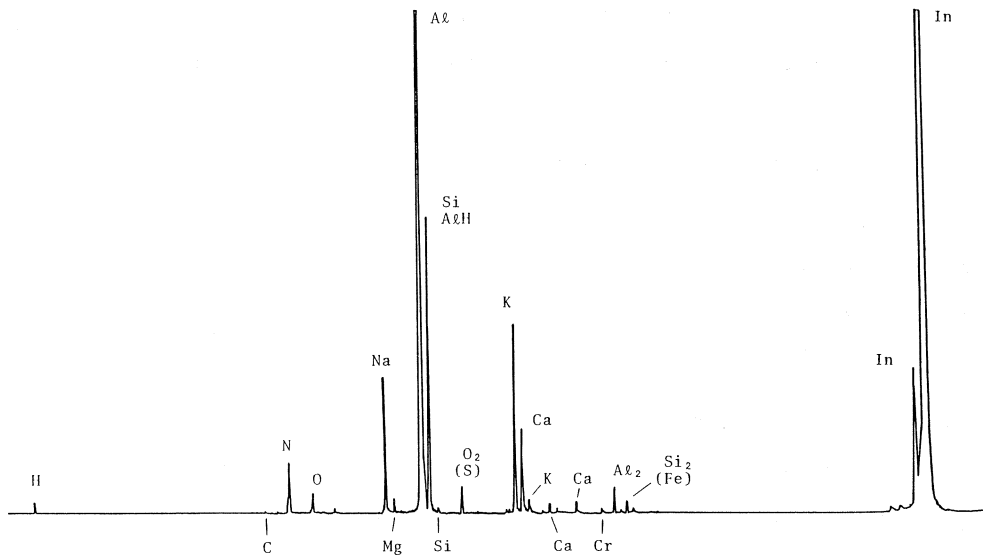


第11図 IMAによる変色部分（黒色）の分析スペクトル

た。IMAの測定結果から粉の成分としては、Na, K, Ca が多く含まれている事がわかった。腐食部は全てこの粉が層になった所に出来ている。これらの Na, K, Ca の元素は自然水に多く含まれている成分で、露は大気中のダストと交り自然水に近い水となって蒸発し、濃縮され粉の層 (Na 塩, K 塩) となり中心部が腐食したと思われる。



第12図 IMAによる“きれいな面”の分析スペクトル。



第13図 白い粉の IMA 分析スペクトル。

## § 5. 考 察

### 5. 1 腐食の原因

これまで、電子リニアックに於いて冷却水による腐食が原因で真空リークが発生した事故としては、異種金属接合部の局部電池作用による腐食、冷却水の純度不良、水と強度の放射線による放射線腐食等がある。偏向ダクトのように常に強度の放射線と電子による発熱がある場所にあるSUSや Cu 製冷却管に腐食が生じるとされる期間としては、これまでの使用例から見て、約6～7年位である。真空中の水冷管にピン・ホールが出来ると穴の付近に氷結し、一時的に穴をふさいでしまう。そのため電子ビームを通した時にのみ真空圧力が高くなる。このために、ヘリウムによるリークテストでリーク箇所を特定する事は大変難しい。この点を考慮してAl合金材で製作した分析ダクトの場合には冷却管が腐食した時に交換できる様に、ダクトにネジ締めする間接冷却方式をとった。

しかし、今回の駆動機構の様に水による腐食とは無縁と考えていた。Al ベローの部分に、約1年で腐食が生じた原因は、これまでに分析した結果から、次のような過程により発生したと思われる。

照射による試料の温度はC・A熱伝対での測定で、約130℃である。試料を固定しているブロックは蒸留水で冷却し、その温度は約20℃に調整されている。又、駆動機構を分解し、水冷管の水漏れを調べたが接合部に異常はなかった。

これらを考えると照射中に水冷管の表面に露が発生し、その水滴がベローに落ちたとしか考えられない。この水滴は空気中のダスト (Na, K, Ca) と交じり自然水に近い水となり、更に、空気中で放射線により生成した NO<sub>x</sub>が溶けて硝酸となり腐食を促進したと考えられる。

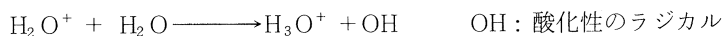
もう一つの原因としては、冷却水等が強い放射線の影響で分解され、材料の腐食を急激に早める放射線腐食がある。

放射線腐食については、原子炉、特に水冷却炉等において良く研究されている<sup>4)</sup>。これらを引用し放射線腐食について説明する。放射線の強いところでは、水は放射線によって分解されて H<sub>2</sub>O は OH, H<sup>·</sup> のラジカルと e<sub>aq</sub><sup>-</sup> : 水和電子等に分解する。

まず、放射線により水がイオン化され

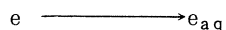


となり、高速の電子が放出される。H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> は、ただちに水分子と反応してOH基を生じ

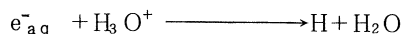




となる。又、二次電子はエネルギーを失って水分子に捕えられ水和電子が形成され

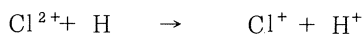
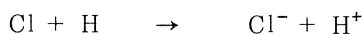


となり、水和電子の生成と共に、水素原子が生成される。すなわち



この反応は酸性で起りやすく、酸性では、H原子が實際上唯一の還元性成分である。これに対して、アルカリ性では  $e_{aq}$  が主な還元性成分となる。

水中に  $Cl^-$  や  $Br^-$  又は  $Cu^{2+}$  などのイオンが存在すると、これらは H, OH のラジカルに対して非常に又応しやすくなり



となる。これらのイオンが数 ppm 程度、水の中に存在しても水の放射線分解を非常に速める。電子線加速器の場合、散乱電子によって二次電子や  $r$  線が出るために冷却水への影響をなくす事は出来ない。

## § 6. 結 論

分析結果等から冷却水による腐食を防ぐためには、水の純度を高めることが必要である。今後の課題としては、ビームダクト等の冷却管のように、常に水が強度の放射線に晒される場所での材料への影響について、研究を進める必要がある。

又、当面の腐食対策としては、高純度の Al は腐食されにくいと報告されている<sup>5)</sup> ので、加速器の真空材料として Al を使用する場合には、表面を腐食しないように保護膜 (TiN, CrN 膜) を作るか、純 Al 材と Al 合金材をクラッドしたダクトや冷却パイプを使用することが必要であろう。又、冷却水温も室内の環境を十分考慮する必要がある。

解析にあたり指導、助言をしていただいた東北大学選鉱製錬研究所 佐藤史生、佐藤雄孝の両氏と核理研 榎本和義、玉江忠明の両博士に心から感謝致します。また、製作や分析にあたり協力して頂いた日本真空KK, 神戸製鋼KK, 富士精工KK に対して心から感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 今野 収, 藤川辰一郎, 榎本和義, 八木益男: 軽金属34 (1984) 22.

- 2) B. Rossi : *High Energy Particles* (Prentice-Hall, Inc) p. 39.
- 3) J. H. Scofield : *J. Electron Spectroscopy* **8** (1976).
- 4) 内藤奎爾 : 原子炉化学 5 (東京大学出版).
- 5) 清水義彦, 山田一雄 : 軽金属 **26** (1976) 356.

## V. 加速器・データ処理装置稼働状況

## 昭和61年度マシン報告

核理研マシングループ

小山田正幸・浦澤茂一・栗原亮  
柴崎義信・高橋重伸・武藤正勝

## 概 況

ライナックの新しい神経を張り巡らすためのラダーをクライストロン室及び電磁石電源室に新設した。まず実験室関係の制御用として、制御室～第一実験室～第二実験室～制御室の光ファイバー・ループが完成した。これによって真空機器の操作やビーム・スクリーンモニタの操作がコンピュータを介して行えるようになった。またこれらの機器の状況に応じてビーム加速がインターロックされている。クライストロン・パルサ、電子銃パルサ、集束コイル電源、ステアリング・コイル電源、冷却系等を制御・監視するための光ファイバー・ループの敷設が終わり各サブ・システムの接続準備中である。

NDグループの努力により、中性子発生ターゲットの冷却水が熱交換器によりBF系の間接冷却方式に改善された。中性子発生ターゲットの冷却水が第二実験室内でクローズされたことにより、BF系の放射線コンタミが減少するものと期待している。なお冷却水インターロックは実験室系光ファイバー・ループにより接続され、ビーム・トランスポート系でⅢ系（ND）を選択した時に中性子発生ターゲットに冷却水が流れていない場合にはビーム加速ができないのでターゲットの空焚きが防げる。

電子銃パルサのチャージング・チョークを正規のものに交換したことによりデキューイングがかけられるようになった。これで5台のクライストロン・パルサを含めて全てデキューイング完動となり、ビームの安定化が進んだ。

年度末にECS電磁石電源を更新した。ECSを使った実験の立ち上げ時間の短縮と、ビーム軌道の長時間安定性が良くなった。

故障に関して：後期、Ⅱ系の大電流実験に於て真空トラブルが発生し原因の特定に長期間を費やした。1月にエネルギー分析ダクトの内側の水冷管からのリークであることを確認したので、新しくアルミ合金製の分析ダクトを発注し4月に交換工事を行った。他にクライストロン・

パルサの I V R 駆動装置周りの不具合と、電子銃関係のトラブルが目立った。

## 実施状況

マシンタイムの実施状況を第1表（共同利用係調べ）に示す。60年度からの繰越分が8.5シフトであったのが62年度へは21.5シフトに増加した。主な理由は、第1に前期実施分のNDのマシンタイムが、新設した中性子発生ターゲット冷却装置の数回の初期故障のため実施できず半分が後期にずれこんだことである。第2はII系の真空トラブルのため大電流の実験（ $r\pi$ 関係）を62年4月の分析ダクト更新工事以降に延期せざるをえなかったことである。

## 保守状況

定期工事の主な内容

### 4月工事

ビーム・スクリーンモニタ4台を増設，イオンポンプ2台を交換，WG冷却系温度記録節計を更新，WGガス加圧系インターロック用圧力ゲージを10台新設。

### 6月工事

クーリングタワー水漏れを修理，加速管系ステアリング・コイル用電源の更新，II系真空系の改良。

### 8月工事

制御系配線用ラダーを新設（クライストロン室，電磁石電源室），クライストロン冷却装置（ベイボダイナ）分解掃除5台，クライストロン・パルサ5号機I V Rを交換，WG系不良箇所交換，イオン交換樹脂交換，四極電磁石・ビームダクト系ステアリングコイルの電源制御方式の改良，モニタTVの自動切り替え。

### 10月工事

クライストロン・パルサ3号機の出力同軸ケーブルを正規の三芯同軸管に交換，加速管冷系ヒータ3本更新。

### 12月工事

電子銃パルサのチャージング・チョークを正規の物と交換，加速管A<sub>1</sub> A<sub>2</sub>用電力分割器を正規の物と交換，第二実験室～制御室間の光ファイバー敷設。

### 1月臨時工事

イオンポンプ2台交換，加速管冷却パイプ6本交換

## 2月工事

ECS電磁石用電源を更新，加速管冷却系温度調節計を更新，クライストロンパルサ4号機のIVR駆動モータをDCサーボモータに交換，電子銃パルサのデキューイング回路復活。

核理研ライナックの建設時期から長い間マシン関係の仕事を担当してきた一戸隆氏は本年4月から，いわき市の福島工業専門学校に転出いたしました。核理研在職中はライナックのオペレーションに特異な才能を発揮し，核理研共同利用に大きく貢献いたしました。深く感謝いたします。新しい任地において，なお一層御活躍されることを期待いたします。

第1表 昭和61年度マシンタイム実施状況。

課 題	前 期		後 期		昭和61年度		備 考
	割当	実施	割当	実施	割当	実施	
$r\pi$ (庄田)	22+4*	26	8	7	30+4*	33	1 シフト繰越
$r\pi$ (成)	0.5*	0	8	0	8+0.5*	0	8.5 シフト繰越
$\pi$ -mag (山屋)	2	2	4	2	6	4	2 シフト繰越
Tag p (寺沢)	6	6	16	16	22	22	
Tag n(Thompson)	16	16	6	6	22	22	
ee'p (玉江)	12	12	14	14	26	26	
ee'p (川添)			8	8	8	8	
ee'r (坪田)	10	10			10	10	
ee'n (藤平)	4	4			4	4	
ee'n (斎藤)			10	2	10	2	8 シフト繰越
rp (宮瀬)	4	0		4	4	4	
rp (上野)	6	6	4	4	10	10	
N D	24	12	19	31	43	43	
R I, 物性	22+1*	19	20	24	42+1*	43	
A lダクト	2	0	3	3	5	3	2 シフト繰越
I S	3*	0		0	3*	0	3 シフト返上
合 計	130 +8.5*	113	120	121	250 +8.5*	234	21.5 シフト繰越 3 シフト返上

\* 前年度繰越分



## データ処理装置稼働状況

核理研計測グループ

大沼忠弘・小田島明美・武藤正勝

## 概況

データ処理装置はトラブルも無く順調に稼働している。

現在、オンライン・データ処理装置として原子核関係では OKITAC-50/60、中性子関係では OKITAC-4500が使われている。原子核の実験では取り扱うデータの量が増加の傾向にあり、現在のコンピュータでは処理しきれないという実験者からの指摘がある。一方、中性子関係では15年前に導入したコンピュータであることからかなり老朽化しており、いつ致命的な故障が起こるかという不安な状況下にある。オンライン・コンピュータの場合は、新たに導入してもインターフェースの整備やプログラムの開発などにかかなりの時間を必要とする。

第1表 昭和61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/65			
	データ 集積	データ 処理	保 故	守 障 合 計	データ 集積	データ 処理	保 故	守 障 合 計	会話数	利 用 時 間	CPU 時 間	保 守 障 故
4	120	0	2	122	214	1	0	215	—	—	—	—
5	73	0	0	73	112	294	2	408	429	1,083	109	0
6	7	0	0	7	287	66	0	353	473	1,420	172	3
7	66	0	3	69	334	0	0	334	445	1,163	92	0
8	0	0	0	0	88	0	3	91	260	725	54	0
9	60	0	0	60	616	0	0	616	400	1,558	63	5
10	149	0	2	151	73	0	0	73	285	800	30	0
11	169	0	0	169	356	0	4	360	387	1,247	100	0
12	60	0	0	60	265	0	0	265	363	1,430	191	2
1	79	0	2	81	384	0	0	384	283	879	171	0
2	72	0	0	72	427	0	2	429	171	784	42	0
3	120	0	0	120	570	0	0	570	210	1,223	146	8
合 計	975	0	9	984	3,726	361	11	4,098	3,706	12,312	1,170	18
月平均	81	0	1	82	311	30	1	342	337	1,119	106	2



こうしたことから、今後のオンライン・データ処理装置について今が具体的対策を立てる時期であると考え、目下関係者間でどう更新していくか検討を進めている。

第1表に61年度の稼働実績を示す。尚、昨年4月 OKITAC-50V / 60のシステム変更の際、手違いによって一部のデータが壊れたので4月分は空白とした。

# 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（1986年1月～12月）の題目を収録しました。

## I 原子核物理

1. Electroexcitation of Giant Multipole Resonances in  $^{63}\text{Cu}$ .  
Y. Kawazoe, H. Miyase, H. Tsubota, J. Yokokawa, M. Oyamada and Y. Torizuka : *Phys. Rev. C* **33**(1986) 1917.
2. Contribution of M1 and E0 Transitions in  $^{13}\text{C}(\gamma, \pi^-)^{13}\text{N}_{\text{g.s.}}$  in the Threshold Region.  
K. Shoda, A. Kagaya, O. Sasaki, S. Toyama, K. Kobayashi and H. Tsubota : *Phys. Lett.* **169 B** (1986) 17.
3.  $^{6,7}\text{Li}(\gamma, \pi^+)^{6,7}\text{He}$  Reactions for Highly Excited Resonances in  $^{6,7}\text{He}$ .  
K. Shoda, O. Sasaki, S. Toyama, H. Tsubota, T. Kobayashi and A. Kagaya : *Proc. Int. Symp. Weak and Electromagnetic Interaction in Nuclei, Heidelberg, 1986*. ed. H. V. Klapdor (Springer DEU, 1986).
4. Nuclear Spin-isospin Excitations Studied by Photopion Productions.  
K. Shoda and A. Kagaya : *ibid.*
5. Spin-dipole Isovector Resonances in  $^{12}\text{C}$  and  $^6\text{Li}$  by Positive Photopion Production.  
K. Shoda, M. Torikoshi, O. Sasaki, S. Toyama, T. Kobayashi, A. Kagaya and H. Tsubota : *Phys. Rev. C* **33**(1986) 2179.
6. Photoproduction of Mesons on Nuclei.  
K. Shoda : *Proc. 6th Seminar Electromagnetic Interactions of Nuclei at Low and Medium Energies, Moscow, 1984*, (1986) p. 118.
7. Angular Distributions of  $\pi^+$  in the  $^{10}\text{B}(\gamma, \pi^+)$  Reaction Leading to Low-lying States of  $^{10}\text{Be}$ .  
M. Yamazaki, K. Shoda, M. Torikoshi, O. Sasaki and H. Tsubota : *Phys. Rev. C* **34** (1986) 1123.

8. Experimental Plan on  $K^+$  Photoproduction for a Study of Hypernuclei.  
K. Shoda : *Proc. of 1986 INS Int. Symp.* (1986) p.184.
9. Photoexcitation Mechanisms and Fission of  $^{209}\text{Bi}$  from Threshold to the  $A$  region.  
J. A. Arruda-Neto, M. Sugawara, T. Tamae, O. Sasaki, H. Ogino, H. Miyase and K. Abe : *Phys. Rev. C* **34** (1986) 935.
10. Out-of-plane Measurement in the  $(e, e'p)$  Coincidence Experiment.  
T. Tamae, H. Kawahara, A. Tanaka, N. Nomura, K. Namai, Y. Kawazoe, H. Tsubota, H. Miyase and M. Sugawara : *Contributed Papers on Few Body XI Tokyo / Sendai* (1986) p.60.
11. The E2 Strength Distribution in  $^6\text{Li}$  Studied by the  $(e, d_0)$  Reaction.  
H. Taneichi, H. Ueno, K. Shoda, Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : *Nucl. Phys.* **A448** (1986) 315.
12. The Photoproduction Reaction of  $^{25}\text{Mg}^*$ .  
R. A. Sutton, M. N. Thompson, M. Hirooka, T. Tanaka and K. Shoda : *Nucl. Phys.* **A452** (1986) 41.
13. The  $^{63,65}\text{Cu}$   $(e, p_0)$  Reactions in the Giant Resonance Region.  
H. Miyase, H. Tsubota, Y. Kawazoe and T. Tsukamoto : *Nucl. Phys.* **A457** (1986) 109.

## II. 物性物理

1. Deep Defect Levels in Plastically Deformed GaAs.  
M. Suezawa and K. Sumino : *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 533.
2. Short Range Structural Analysis of Lead Silicate Glasses by Pulsed Neutron Total Scattering.  
K. Yamada, A. Matsumoto, N. Niimura, T. Fukunaga, H. Hayashi and N. Watanabe : *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 831.
3. Site Occupation and Local Vibration of Hydrogen Isotopes in Hexagonal  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}(\text{D})_{1-x}$   
T. Kajitani, T. Kawase, K. Yamada and M. Hirabayashi :

Trans. Jpn. Inst. Metals **27** (1986) 639.

### III. 放射化学

1. Mechanism of Recoil Implantation Reactions of Technetium and Ruthenium in Metal Acetylacetonates.

T. Sekine and K. Yoshihara : J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **105** (1986) 229.

2. Application of Nuclear Recoil to Radioisotope Enrichment of Copper-64 : Fiesibility of Simplified Chemical Processing of Water-Soluble Copper Phthalocyanine.

T. Sekine, K. Kimura and K. Yoshihara : J. Nucl. Sci. Technol. **23** (1986) 1064.

3. Chemical Behaviour of  $^7\text{Be}$  Recoils Formed through  $^{12}\text{C}(\gamma, n\alpha)^7\text{Be}$  Reaction in Several Phthalocyanine Complexes.

Y. Oki, H. Shoji, M. Aihara and N. Ikeda : J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. **106** (1986) 243.

4. Substoichiometric Determination of Uranium in Phosphate Rock.

N. Suzuki, K. Hanzawa and H. Imura : J. Radioanal. Nucl. Chem. **97** (1986) 81.

5. Synthetic Multi-Element Reference Material with Pseudo-Biological Matrix Composition.

N. Suzuki, Y. Iwata and H. Imura : Anal. Sci. **2** (1986) 335.

6. Solvent Effect on the Liquid-Liquid Partition Coefficients of Dimethyldithiocarbamic Acid and its Copper (II) Chelate.

H. Imura, S. Matsumora and N. Suzuki : Bull. Chem. Soc. Jpn. **59** (1986) 621.

7. Liquid-Liquid Extraction Behavior of Arsenic (III), Arsenic (V), Methylarsonate and Dimethylarsinate in Various Systems.

N. Suzuki, K. Satoh, H. Shoji and H. Imura : Anal. Chim. Acta **185** (1986) 239.

8. An Automatic Gamma-Ray Spectrometer Equipped with a Micro-Robot for Sample Changing.  
M. Yagi, K. Masumoto and M. Muto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **98** (1986) 31.
9. Simultaneous Determination of Ca, Rb, Sr and Ce in Environmental Materials by Photon Activation Analysis using the Stable Isotope Dilution Method.  
M. Yagi and K. Masumoto : J. Radioanal. Nucl. Chem. **99** (1986) 287.
10. Highly Accurate and Precise Multielement Determination of Environmental Samples by Means of Photon Activation using the Internal Standard Method.  
K. Masumoto and M. Yagi : J. Radioanal. Nucl. Chem. **100** (1986) 287.
11. Uranium (III) Transport through Supported Liquid Membrane with Trioctylphosphine Oxide.  
K. Akiba and H. Hashimoto : Anal. Sci. **2** (1986) 541.
12. LIX 62 担持多孔質樹脂による低濃度ウランの回収。  
秋葉健一, 橋本裕之, 西山浩一, 本田 裕, 長谷川伸一 : 選研彙報 **42** (1986) 231.
13. L型ゼオライトの加熱変化およびセシウムとストロンチウムのイオン交換特性。  
三村 均, 秋葉健一 : 選研彙報 **42** (1986) 239.
14. Segregation Coefficients of Ag, Co, I and In in CdTe.  
M. Isshiki, M. Sato and K. Masumoto : J. Crystal. Growth **78** (1986) 58.
15. Impurity Diffusion of Manganese in Aluminum.  
S. Fujikawa and K. Hirano : Materials Science Forum **13 / 14** (1986) 539.
16. 日本列島における含磷酸塩岩の存在 - 北上山地ペルム系登米統頁岩中の例。  
蟹沢聰史, 永広昌之, 吉田武義 : 地球 **8** (1986) 53.
17. 鬱陵島火山岩の結晶分化作用。  
金 允圭 : 岩鉱 **81** (1986) 165.
18. 鳥海火山の岩石学 (その3) - 微量元素組成および岩石成因論。  
林信太郎 : 岩鉱 **81** (1986) 370.

19. Photon-Activation Analysis of Standard Rocks using an Automatic  $\gamma$ -ray counting System with a Micro-Robot.

T. Yoshida, K. Masumoto and K. Aoki : J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **81** (1986) 406.

20. 青麻-恐火山列 : 東北日本孤火山フロント.

中川光弘, 霜鳥 洋, 吉田武義 : 岩鉱 **81** (1986) 471.

21. Geochemistry of Some Continental Basalts.

T. Yoshida and K. Aoki : Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. III **17** (1986) 367.

#### IV 加速器・測定器

1. The 150-MeV Photon Tagging System at Sendai.

T. Terasawa, K. Mori, Y. Fujii, T. Suda, I. Nomura, O. Konno,  
T. Ichinohe, Y. Torizuka, K. Maeda, P. D. Harty, G. J. O'keefe and  
M. N. Thompson : Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **A248** (1986) 429.



編 集 委 員

齋 藤 悌二郎 (委員長)      寺 沢 辰 生  
新 村 信 雄                      榊 本 和 義

核理研研究報告 第20巻 第1号

1987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 20 Number 1 June 1987

Laboratory of Nuclear Science,  
Tohoku University,  
1-2-1, Mikamine, Sendai 982, Japan