

京都大学実験用原子炉 (KUR) を利用した 岩石の放射化分析とその問題点

武蔵野 実*・三宅 康 幸

信州大学理学部地質学教室

(1992年12月9日受理)

1 はじめに

この数年間にわたり、京都大学原子炉実験所の共同利用研究の採択を受け、中・古生代の堆積岩の機器中性子放射化分析 (INAA) を行って、堆積岩生成時の堆積環境および後背地の解析を進めてきた。従来、マクロな視点からしか観察されなかった過去の堆積物についても、岩石学的・地球化学的に検討することによって、より実証的・定量的に、生成環境の変化が把握できるようになってきている。後述するように、地質学的に重要な特定の元素の分析において、INAA の果す役割は極めて大きい。確かに INAA はその基本的な分析方法については確立されており、ルーチン的な分析も多くの原子炉施設で行われてきている。しかし、より効率よく分析し、地球化学的検討に耐えるデータを得るために、多くの研究者によって、細かな工夫がされているのが現実である。さいわい、本原子炉実験所は共同利用研究者に大きく開かれた施設であり、かなりの自由度を持って分析方法の改善等の試みも受け入れられている。われわれも故小山睦夫教授をはじめ高田実弥氏・松下録治氏の指導・助言を得ながら、岩石の分析について幾つかの工夫を重ねてきた。本論では、岩石の INAA のための標準試料の問題、特殊な堆積岩の分析の経験などについて触れ、諸賢の御賢察を得たい。

2 岩石の分析における INAA の長所

INAA の大きな長所は非破壊で多元素同時分析が行えることである。珪酸塩からなる岩石の場合、特殊な重鉱物を含めた試料全体の溶解は容易ではなく、非破壊で分析操作が行えるメリットは大きい。また、希土類元素 (REE) をはじめ Cs, Th, Ta, Hf など地質学的に重視される非調和元素 (incompatible elements) の多くが分析できる点でもメリットは大きく、蛍光 X 線分析 (XRF) と組み合わせることによって、岩石学的検討のためのほとんどの元素についての分析がカバーできる。

3 測定方法

分析用の岩石試料は粉碎後、110°C で24時間乾燥し、約0.2gをポリエチレン袋に封入する。この試料12個と標準試料 (地質調査所岩石標準試料 JBla) 2個をニューマポリ

* 京都教育大学地学教室

エチレンカプセルに入れる。熱中性子照射は圧気輸送管 Pn-2 で 1 時間行っている。照射試料は、約 9 日および 1 月後の 2 回 γ 線測定を行い、Koyama & Matsushita (1980) の方法によって、定量値を求めている。

定量計算プログラムは原子炉実験所の故小山睦夫教授、松下録治技官らによって作られた、HLTEST および PPMMT で、現在では MS-DOS に移植して用いている。HLTEST では各核種の熱中性子による (n, γ) 反応の放射化断面積、各核種毎の線エネルギーおよび強度データ、照射時間、冷却時間、測定時間、Ge 検出器の γ 線検出効率などをもとに、各元素の絶対量を決定するものである。なお γ 線強度の測定は Covell 法によってなされている。

後者の PPMMT では標準試料中の特定元素の濃度で規格化することによって、試料毎の元素の濃度を求めている。基準となる特定元素は Co や Cr などが用いられている (Koyama et al., 1987) が、筆者等は地質試料を対象としていること、および基準元素以外の元素の分析精度も併せてチェックするために JBl a を標準試料とし、その Fe を基準元素として、Fe-59 の 1099keV のピークを濃度計算に用いている。JBl a は長崎県佐世保の北松浦玄武岩であり、アルカリ玄武岩に属し、岩石学的検討に用いられる非調和元素に富んでいる点で都合がよい。

珪酸塩岩などの地質試料に関しては、京都大学理学部の西村進教授等の行っている定量計算法 (池田, 1979) もある。これは地質調査所の岩石標準試料 JBl および JGl の核種毎の γ 線強度と未知試料のそれとの比を求めることによって、定量するものである。なお γ 線強度を求めるに当たっては、2 次曲線によるバックグラウンドフィッティングとピークのガウス曲線フィッティングを行って、より正確な値を得ている。地質調査所の上岡・田中 (1989) が行った定量法も岩石標準試料の各 γ 線ピークと未知試料のものとの比から濃度を求める点で同様のものである。

後者の分析法は標準試料に測定可能な γ 線ピークが存在することが前提となる点で限界があり、前者の定量計算法は核種を限定していないため、未知元素の定量値が出せる点で長所がある。例えば、筆者等が研究対象としている堆積岩では、嫌気性堆積物や熱水性堆積物などで As や Sb などが多く含まれる場合も有り、この方式によって容易に定量値が求められる。

4 分析精度

岩石標準試料 JBl a の Fe-59 の γ 線のうち 1099keV のピークを標準として同一カプセル内にもう一つ入れた JBl a の分析値、標準偏差、コンセンサス値 (CV) からの偏り等の統計資料を Table 1 にまとめて示す。

変動係数が小さく精度の良いものとして Na, Sc, Cr, Fe, Co, La が挙げられる。このうち Sc は CV からの偏りが大きいですが、これは計算に用いた Sc の放射化断面積のデータが古いため、新しいものを使えば、偏りは -4% 程度となる。これらに次いで精度が良いと考えられる元素は Sm, Eu, Hf, Ta, Th などで、変動係数は 10% 以内である。このうち Hf, Ta は CV からの偏りがやや大きい。Ba, Tb, Yb, Lu, Cs, U 等の元素は変動係数が 10% 台にある。As, Rb, Sb, Nd, Gd などの元素は変動係数や CV からの

Table 1 Analyses of JBIa by INAA and the accuracy.

CV : Consensus value after Ando et al., 1987.

σ : standard deviation

N : number of analyses

Concentrations of trace elements are in ppm.

| Element | Consensus value (CV) | Mean (M) | σ | σ/Mean (%) | (M-CV)/CV (%) | N |
|--------------------------------|----------------------|----------|----------|--------------------------|---------------|----|
| Fe ₂ O ₃ | 9.10% | 9.10 | 0.17 | 1.8 | 0.1 | 45 |
| Na ₂ O | 2.74% | 2.67 | 0.07 | 2.7 | -2.6 | 45 |
| Sc | 29 | 24.3 | 0.5 | 2.0 | -16.1 | 45 |
| Cr | 415 | 397.2 | 10.7 | 2.7 | -4.3 | 45 |
| Co | 39.5 | 37.4 | 0.9 | 2.3 | -5.3 | 45 |
| Hf | 3.4 | 4.02 | 0.29 | 7.3 | 18.3 | 45 |
| Ta | 2 | 1.73 | 0.14 | 8.1 | -13.5 | 45 |
| Th | 8.8 | 9.51 | 0.48 | 5.1 | 8.1 | 45 |
| U | 1.6 | 1.77 | 0.30 | 17.0 | 10.4 | 25 |
| La | 38 | 38.4 | 1.0 | 2.7 | 1.1 | 45 |
| Ce | 67 | 69.0 | 4.5 | 6.5 | 3.1 | 45 |
| Nd | 27 | 38.2 | 15.0 | 39.2 | 41.5 | 28 |
| Sm | 5.2 | 5.15 | 0.30 | 5.7 | -1.0 | 45 |
| Eu | 1.5 | 1.40 | 0.09 | 6.6 | -6.5 | 45 |
| Gd | 4.7 | 7.11 | 1.78 | 25.1 | 51.3 | 9 |
| Tb | 0.7 | 0.68 | 0.12 | 18.1 | -2.7 | 44 |
| Yb | 2 | 2.14 | 0.28 | 13.2 | 6.9 | 45 |
| Lu | 0.33 | 0.35 | 0.07 | 21.2 | 6.1 | 45 |
| Rb | 41 | 42.0 | 17.3 | 41.3 | 2.4 | 10 |
| Cs | 1.2 | 1.41 | 0.21 | 14.6 | 17.2 | 43 |
| Ba | 497 | 460.7 | 69.4 | 15.1 | -7.3 | 42 |
| As | 2.34 | 2.52 | 0.23 | 8.9 | 7.9 | 2 |
| Sb | 0.28 | 0.46 | 0.11 | 23.3 | 62.5 | 3 |

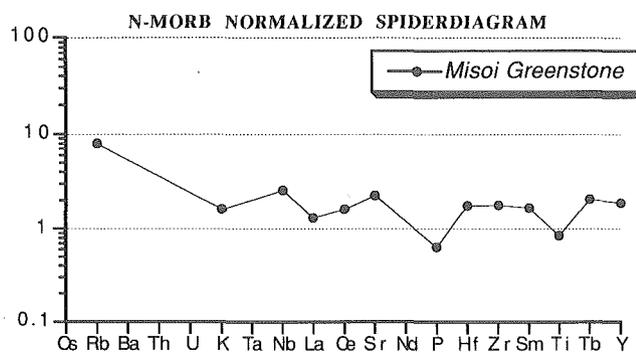


Fig. 1 Spiderdiagram

Order of the elements and the normalizing values are after Wood et al. (1979).

Misoi greenstone was collected from Miyama Group, Shimanto belt and it shows slightly enriched N-MORB pattern.

偏りが大きく、この程度の濃度の定量分析では高い精度は望めない。

先に INAA で測定される元素には地質学的に重視される非調和元素が多いことについて触れた。非調和元素はマグマの分化過程で液相（マグマ）に濃集していく元素群であり、マグマ分化過程ではそれら元素の間の相互の比は変化しにくいとされている。その性質を利用してマグマの起源マントルの化学的特徴、ひいてはマグマ生成の造構場（tectonic setting）について議論するために頻繁に用いられる。その表示法としては、普通 spiderdiagram が使われる。これは個々の非調和元素を C 1 コンドライトや MORB（中央海嶺玄武岩）などの値で規格化したもので、縦軸は対数表示された規格化値である。つまり、spiderdiagram のパターン特性はオーダーの違いとして認識されるものである（Fig. 1）。このような場合、測定値の誤差が多少大きくても、本来企図されている造構場についての議論は可能であると思われる。

前述した西村方式による池田・西村（1986）の分析精度と比較すると、 γ 線ピークの大きな核種による分析値の変動係数については両者の差はあまり認められない（Table 2）。

Table 2 Comparison between the analytical accuracy by this study and by Ikeda and Nishimura (1986).

| Element | This study Jbla | | | | | Ikeda & Nishimura (1986) JGI | | | | |
|--------------------------------|--------------------|----------|----------|--------------------------|----|---------------------------------|----------|----------|--------------------------|----|
| | Consensus value | Mean (M) | σ | σ/Mean (%) | N | Consensus value | Mean (M) | σ | σ/Mean (%) | N |
| Fe ₂ O ₃ | 9.10% | 9.10 | 0.17 | 1.8 | 45 | 2.14% | 1.92 | 0.08 | 4.0 | 44 |
| Na ₂ O | 2.74% | 2.67 | 0.07 | 2.7 | 45 | 3.39% | 3.42 | 0.12 | 3.7 | 42 |
| Sc | 29 | 24.3 | 0.5 | 2.0 | 45 | 6.5 | 6.65 | 0.21 | 3.1 | 44 |
| Cr | 415 | 397.2 | 10.7 | 2.7 | 45 | 64.6 | 55 | 6.5 | 12 | 43 |
| Co | 39.5 | 37.4 | 0.9 | 2.3 | 45 | 4.0 | 3.9 | 0.41 | 10 | 38 |
| Hf | 3.4 | 4.02 | 0.29 | 7.3 | 45 | 3.5 | 3.7 | 0.65 | 17 | 29 |
| Ta | 2 | 1.73 | 0.14 | 8.1 | 45 | 1.7 | 1.2 | 0.18 | 15 | 24 |
| Th | 8.8 | 9.51 | 0.48 | 5.1 | 45 | 13.5 | 13.9 | 0.89 | 6.4 | 43 |
| U | 1.6 | 1.77 | 0.3 | 17.0 | 25 | 3.3 | 4.3 | 0.80 | 19 | 38 |
| La | 38 | 38.4 | 1.0 | 2.7 | 45 | 23 | 21.6 | 1.3 | 6.1 | 43 |
| Ce | 67 | 69.0 | 4.5 | 6.5 | 45 | 46.6 | 49.2 | 2.8 | 5.7 | 41 |
| Sm | 5.2 | 5.15 | 0.30 | 5.7 | 45 | 5.1 | 5.11 | 0.35 | 6.8 | 36 |
| Eu | 1.5 | 1.40 | 0.09 | 6.6 | 45 | 0.76 | 0.70 | 0.08 | 12 | 25 |
| Tb | 0.7 | 0.68 | 0.12 | 18.1 | 44 | 0.84 | 0.72 | 0.08 | 11 | 15 |
| Yb | 2 | 2.14 | 0.28 | 13.2 | 45 | 2.7 | 3.11 | 0.29 | 9.2 | 41 |
| Lu | 0.33 | 0.35 | 0.07 | 21.2 | 45 | 0.46 | 0.46 | 0.04 | 8.2 | 44 |
| Rb | 41 | 42.0 | 17.3 | 41.3 | 10 | 181 | 176 | 19 | 11 | 23 |
| Cs | 1.2 | 1.41 | 0.21 | 14.6 | 43 | 10.2 | 8.4 | 1.1 | 13 | 22 |
| Ba | 497 | 460.7 | 69.4 | 15.1 | 42 | 462 | 481 | 57 | 12 | 41 |

しかし、ピークが小さいもの、重複しているものについては、西村方式の方が精度が良いものが多い。

5 特殊な対象についての分析例

1) チャート

地質時代における特異な堆積物としてチャートを挙げる事が出来る。これは放散虫殻や海綿骨片を粒子として含む堆積物で、遠洋性堆積物と考えられている。SiO₂含有量が85%を超えているため、その他の元素の濃度は通常の珪酸塩岩の1/10程度以下である。また鉱物としては大部分が石英であるため堅固で、試料の粉碎にあたってはボールミルや乳鉢からの微量元素の混入が大きな問題となる。タンガロイ乳鉢からの混入量は極めて大きく、他の方法でも多少とも混入は免れず(三宅・武蔵野, 1991)、またその量の見積もりも困難である。そこで、定量性の問題は残るが、外部からの混入を避けるために破断したチャートチップを洗浄して、直接中性子照射、分析を行った。岩石粉末と異なり、熱的にも安定で含有水の蒸発もないので、 γ 線強度を強めるため0.5g程度のものを1試料として測定を行った。このような分析の結果、西南日本の丹波帯に広く分布する3億から1億7千万年前に堆積したチャートでは、希土類分布パターンなどの一連の変化 (Fig. 2) か

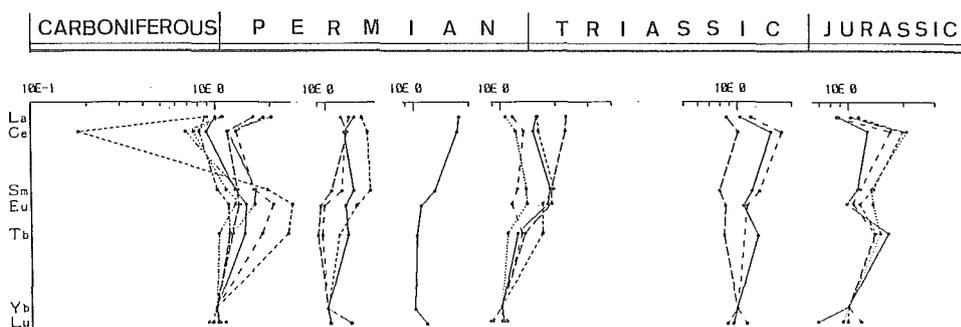


Fig. 2 Rare Earth Elements patterns of chart and siliceous shale from TIIc unit of Type-II Suite, Tanba belt.

The concentrations are normalized by those of NASC and further normalized on the base of $Yb^* = 1$.

ら次のような堆積環境の変化が解明された (Musashino, 1990)。

- ① 大洋底生成後、熱水活動の影響下での遠洋性堆積作用 (セリウム負異常)
- ② 堆積速度の小さい遠洋性堆積作用 (HREE > LREE, MREE > HREE > LREE)
- ③ 酸化環境下での遠洋性堆積作用 (セリウム正異常)

2) 石灰岩

石灰岩の場合、陸源砕屑岩よりアルカリ土類元素以外の含有量は低い。そこで各試料について2個ずつ熱中性子照射を行い、2個をまとめて γ 線測定を行った。通常の珪酸塩鉱物を主とした岩石の放射化分析では、FeやScの γ 線ピークが大きく、これらの γ 線のコンプトン散乱によってバックグラウンドも高くなる。このため低エネルギー側の γ 線の測定精度は悪くなる。これが岩石の非破壊放射化分析の問題点の一つとなっている。ところが秋吉石灰岩のような純粋に近い石灰岩の場合、FeやScの含有量は頁岩などの

Table 3 Statistic errors of counting for limestones from Akiyoshi district and JBla by INAA.

About 0.4(0.2) gram of the Akiyoshi limestone (JBla) was measured by ORTEC -56 detector for 6000 (4000) sec and 12000 (8000) sec, 9 days and 1 month after the activation, respectively.

Conc : concentration

SEC : Statistic error of counting

寿命 : Measured either 9 days (中) or 1 month (長) after irradiation.

原子量 : atomic mass

av : average of more than two peaks of different energy

| 元素 | 原子量 | 寿命 | KEV | Limestone | | JBla | |
|----|-----|----|------|-----------|------|---------|------|
| | | | | Conc. | SEC | Conc. | SEC |
| Fe | 59 | 中 | av | — | — | 6.58% | 2.0% |
| | 59 | 長 | av | — | — | 6.36 | 1.1 |
| Na | 24 | 中 | 1369 | 15ppm | 4.7% | 2.05% | 1.2 |
| Sc | 46 | 中 | av | 0.03 | 8.6 | 24.8ppm | 1.4 |
| | 46 | 長 | av | 0.03 | 3.5 | 23.3 | 0.7 |
| Cr | 51 | 中 | 320 | 6.3 | 4.7 | 400 | 2.0 |
| | 51 | 長 | 320 | 4.9 | 2.7 | 377 | 1.2 |
| Co | 60 | 中 | av | 0.3 | 14 | 38.4 | 3.5 |
| | 60 | 長 | av | 0.2 | 5.8 | 36.2 | 1.3 |
| Hf | 181 | 長 | 482 | — | — | 3.8 | 4.8 |
| Ta | 182 | 長 | 1221 | — | — | 1.5 | 4.9 |
| Th | 233 | 中 | 312 | — | — | 9.2 | 3.5 |
| | 233 | 長 | 312 | — | — | 10.2 | 2.0 |
| U | 239 | 中 | 106 | — | — | — | — |
| La | 140 | 中 | 1596 | 1.7 | 2.1 | 40.0 | 1.6 |
| Ce | 141 | 中 | 145 | — | — | 73 | 3.4 |
| | 141 | 長 | 145 | 0.6 | 8.3 | 78 | 1.7 |
| Nd | 147 | 中 | 91 | — | — | 23 | 8.4 |
| Sm | 153 | 中 | 103 | 0.28 | 1.5 | 4.9 | 1.3 |
| Eu | 152 | 長 | 1408 | 0.06 | 6.5 | 1.3 | 3.9 |
| Tb | 160 | 長 | 299 | 0.04 | 5.6 | 1.2 | 4.5 |
| Yb | 175 | 中 | 396 | — | — | 3.0 | 5.5 |
| | 169 | 長 | 198 | 0.15 | 5.3 | 1.9 | 7.2 |
| Lu | 177 | 中 | 208 | 0.025 | 6.5 | 0.44 | 5.2 |
| Rb | 86 | 長 | 1076 | — | — | 52 | 13 |
| Cs | 134 | 長 | av | — | — | 1.7 | 9.4 |
| Ba | 131 | 中 | 496 | — | — | 443 | 9.5 |
| As | 76 | 中 | 559 | 0.4 | 5.2 | — | — |
| Sb | 124 | 中 | 1961 | 0.1 | 11 | — | — |

1/10から1/100と極めて小さく、これに伴ってバックグラウンドも低くなる。したがって、低エネルギー側の γ 線強度の測定誤差も小さくなり (Table 3), より微量の放射化分析が可能であった (武蔵野・日下部・新, 1992)。

文 献

- Ando, A., Mita, N. and Terashima, S. (1987) 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples. *Geostandard Newsletter*, **11**, 159-166.
- 池田 隆 (1979) 中性子放射化分析の γ 線スペクトル解析プログラムについて。九十九地学, no. **14**, 38-47.
- 池田 隆・西村 進 (1986) 地質調査所発行の岩石標準試料の放射化分析と分析精度について。京都大学教養部地学報告, no. **21**, 37-44.
- 上岡 晃・田中 剛 (1989) 機器中性子放射化法による地質試料の分析とその問題点—地質調査所岩石標準試料の分析とその問題点。地質雑, **95**, 835-850.
- Koyama, M. and Matsushita, R. (1980) Use of neutron spectrum sensitive motions for instrumental neutron activation analysis. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **58**, 235-243.
- Koyama, M., Matsushita, R. and Takada, J. (1987) Reactor neutron activation analysis by using multi-elemental comparators: Problems of nuclear constants of I-128, Yb-175 and several other nuclides. *Jour. Radioanal. Nucl. Chem.*, **113**, 119-207.
- 三宅康幸・武蔵野 実 (1991) 中性子放射化分析用試料の粉碎に際して混入する元素とその量について。島根大学地学研究報告, no. **10**, 31-34.
- Musashino, M. (1990) The Panthalassa, —a cerium-rich Atlantic type Ocean: sedimentary environments of the Tamba Group, Southwest Japan. *Tectonophysics*, **181**, 165-177.
- 武蔵野 実・日下部 実・新 智之 (1992) 秋吉石灰岩の微量元素および炭素同位体。C/PB 総研「石灰—ペルム系の境界策定に関する総合研究」連絡紙, No. **2**.
- Wood, D. A., Joron, J. L. and Treuil, M. (1979) A reappraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **45**, 326-336.

*Instrumental neutron activation analysis of rocks
using the Research Reactor of the Kyoto University
(KUR) and its problem*

Makoto MUSASHINO and Yasuyuki MIYAKE

Abstract

Instrumental neutron activation analysis of rock samples was carried out using the Research Reactor of Kyoto University (KUR). Twelve rock samples were activated in a capsule together with two samples of JBla, rock reference sample of Geological Survey of Japan.

The concentrations of each of elements were calculated using the data of γ -ray intensity, amounts of time of irradiation, cooling and measurement, efficiency of the Ge-detector, and the effective cross section of the atom during the nuclear reaction. γ -ray intensity of Fe-59 (1099keV) from one of the JBla samples was used to normalize the concentration of all other elements.

Another JBla sample in each capsule was used as the working standard. The determined concentration of these JBla samples are compared with the published consensus values. For Na, Sc, Cr, Fe, Co and La, both deviation and inaccuracy are less than 5 %, and for Sm, Eu, Hf, Ta and Th they are less than 10 %. For Ba, Tb, Yb, Lu, Cs and U, deviation is more than 10 %.

Most of the rock samples were powdered before activation. But crushing the siliceous rock, such as chert, causes the severe problem of contamination from the equipment, so, they were irradiated as pieces of rock fragment.