

## 中性子放射化分析法による標準岩石試料の分析

佐野 栄・田崎 耕市<sup>1)</sup>・田村 洋子<sup>2)</sup>

中野 幸広<sup>3)</sup>・武内 孝之<sup>3)</sup>

(愛媛大学教育学部教育情報科学研究室)

(平成7年9月29日受理)

### Analyses of Rock Reference Samples by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) Method

Sakae SANO, Koichi TAZAKI<sup>1)</sup>, Yoko TAMURA<sup>2)</sup>,  
Yukihiro NAKANO<sup>3)</sup> and Takayuki TAKEUCHI<sup>3)</sup>

*Laboratory for Computer Science of Education, Faculty of Education*

*Ehime University, Matsuyama, 790-77 Japan*

(Received September 29, 1995)

#### Abstract

A  $\gamma$ -ray counting and data processing system is developed for instrumental neutron activation analysis (INAA) of rock samples. By the employment of this system, Na, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, and U abundances are determined for GSJ rock reference samples JB-1, JB-2, JA-2, JR-1 and JG-1a.

Standard reference sample JB-1 is suitable for determination of abundances of elements in basic ~ intermediate rocks, and JR-1 is good for intermediate ~ acidic rocks. For basic ~ intermediate rocks, accuracy and precision for Na, Sc, Fe, Co, Zn, Rb, La, Ce and Eu are better than 5%, and for most of the other elements are better than 10%. For intermediate ~ acidic rocks, accuracy and precision for Na, Sc, Fe, Zn, Rb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf, Ta and Th are better than 5%, and for most of the other elements are better than 10%.

Key words : INAA, trace elements, REE

キーワード : 中性子放射化分析, 微量元素, 希土類元素

#### I はじめに

近年の分析機器の性能向上に伴い、岩石の主・微量元

素濃度が容易に求められるようになってきた。蛍光X線分析装置や ICP-MS などの分析装置は、容易に分析が可能になった反面、その価格も高価になり機器の購入も

<sup>1)</sup> 愛媛大学教養部地学教室 (Department of Earth Science, Faculty of General Education, Ehime University)

<sup>2)</sup> 愛媛大学教育学部地学教室 (Department of Geology, Faculty of Education, Ehime University)

<sup>3)</sup> 京都大学原子炉実験所 (Research Reactor Institute, Kyoto University)

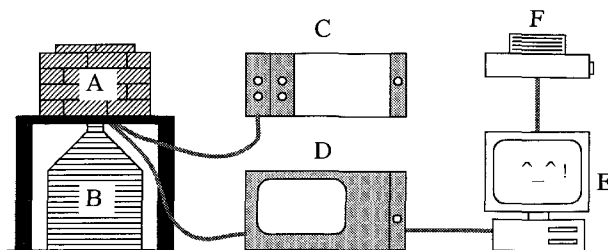
困難になりつつある。機器中性子放射化分析（以降、放射化分析と呼ぶ）はその点、中性子放射施設を除けば、分析設備を比較的安価で揃えることができ、さらにその他の機器分析に必要な、試料を溶かしたり、濃縮させたりといった前処理を必要とせず、取り扱いが簡単である。放射化分析のメリットはそれだけでなく、他の分析法では検出不可能な元素が分析できるという点にある。例えば、セシウム、希土類元素、ハフニウム、タンタル、トリウムなどの分析は放射化分析によるところがおおきい。火成岩中のこれらの元素の濃度を求めることは、その岩石の成因を議論する上で重要となる。Masuda<sup>(1)</sup>とCoryell *et al.*<sup>(2)</sup>によって提唱されたコンドライト規格化パターンや、Thompson *et al.*<sup>(3)</sup>、Sun and McDonough<sup>(4)</sup>などによる“スパイダーダイアグラム”に用いる元素の多くが放射化分析で求めることが可能である。

本稿では愛媛大学に新しく設置された放射化分析設備を用い、地質調査所発行の標準岩石試料のうちJB-1、JB-2、JA-2、JG-1a、JR-1の5試料について分析を行なった結果の報告とそのデータの有用性について考察を行なう。さらにこのシステムを用いた瀬戸内火山岩類の分析結果についても若干の考察を行なう。

## II 測定法

### 1. 試料の調整と中性子照射

試料は約100 mgを精秤し、ポリエチレンバッグに二重に密封する。これをポリエチレンカップセルに入れ、京都大学原子炉実験所の原子炉 KUR の気送管 Pn-2（熱中性子束  $2.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ）で中性子を照射した。照射時間は50分である。照射後の試料は一週間の冷却の後、汚染を避けるため外側のポリエチレンバッグを取り除き、新しいポリエチレンバッグに封入した。γ線の測定は照射後一週間および30日～40日に行なった。一週間後に測定する中寿命核種については原子炉実験所設置のゲルマニウム検出器（ORTEC社 GEM25185型）およびマルチチャンネルアナライザー（セイコー EG&G社 92X型）を、30～40日後の測定は愛媛大学のゲルマニウム検出器（ORTEC社 GEM20180型）およびマルチチャンネルアナライザー（セイコー EG&G社 7800型）を用いた。愛媛大学設置の放射化分析用放射線計測・解析システムを第1図に示す。γ線計測時の積算時間はそれぞれ2000秒と20000秒である。またマルチチャンネルアナライザーは原子炉実験所のものについては1チャンネルを1 keVに、愛媛大学設置のものは1チャンネルを約0.5 keVに設定した。濃度決定のための標準物質は、地質調査所発行の標準岩石試料 JB-1と JR-1を用いた。なお本研究過程での中性子照射および照射一週間後のγ



第1図 放射化分析用放射線計測・解析システムのあらまし。  
A：検出器およびその遮蔽庫，B：デューワー，  
C：高圧電源，D：増幅器および波高分析器，  
E：パーソナルコンピュータ，F：プリンター

第1表 定量に使用される核種およびγ線エネルギー

元素	核種	半減期	γ線エネルギー (keV)
Na	<sup>24</sup> Na	15hr	1368.4
K	<sup>42</sup> K	12.52hr	1524.7
Sc	<sup>46</sup> Sc	83.9da	889.4
Cr	<sup>51</sup> Cr	27.8da	320.0
Fe	<sup>59</sup> Fe	45.1da	1098.6
Co	<sup>60</sup> Co	5.24yr	1332.4
Ni	<sup>58</sup> Co	71.3da	810.3
Zn	<sup>65</sup> Zn	245da	1115.4
Rb	<sup>86</sup> Rb	18.66da	1076.6
Sr	<sup>85</sup> Sr	64da	514.0
Zr	<sup>95</sup> Zr	65da	756.6
Cs	<sup>134</sup> Cs	2.07yr	795.8
Ba	<sup>131</sup> Ba	11.5da	496.3
La	<sup>140</sup> La	40.27da	1595.4
Ce	<sup>141</sup> Ce	32.5da	145.4
Nd	<sup>147</sup> Nd	11.06da	531.0
Sm	<sup>153</sup> Sm	47.1hr	103.2
Eu	<sup>152</sup> Eu	12.2yr	1407.5
Tb	<sup>160</sup> Tb	73da	1177.6
Tm	<sup>170</sup> Tm	129da	84.4
Yb	<sup>169</sup> Yb	30.6da	177.0
Lu	<sup>177</sup> Lu	6.75da	208.4
Hf	<sup>181</sup> Hf	44.6da	482.2
Ta	<sup>182</sup> Ta	115.1da	1221.6
Th	<sup>233</sup> Pa	27da	311.8
U	<sup>239</sup> Np	2.35da	277.5

線測定は京都大学原子炉実験所との共同利用研究で実現されている。

### 2. 放射線の解析

岩石中の元素濃度を定量する際、計測された放射線のスペクトルは様々な核種が混在するためにオーバーラップしていることが多い。このため定量には第1表に示すようなγ線エネルギー位置を設定した。定量に用いた標的核種およびγ線エネルギー位置は、基本的に橋本・大歳<sup>(5)</sup>、田中他<sup>(6)</sup>および上岡・田中<sup>(7)</sup>に準ずる。第2表は京都大学原子炉の気送管 Pn-2 で中性子照射一週間、1カ月、2カ月後の JB-1 の放射能強度の計算結果を表したものである。この表から明らかのように、ナ

第2表 中性子照射7, 30, 60日後のJB-1の放射能強度\*の計算結果

元素	標的核種	反応	存在率**	熱中性子 反応断面積** (barn)	照射後放射能強度 (Bq)		
					7日	30日	60日
Na	<sup>23</sup> Na	(n,γ) <sup>24</sup> Na	100	0.534	12928	0	0
K	<sup>41</sup> K	(n,γ) <sup>42</sup> K	6.88	1.24	178	0	0
Sc	<sup>45</sup> Sc	(n,γ) <sup>46</sup> Sc	100	15	4188	3464	2705
Cr	<sup>50</sup> Cr	(n,γ) <sup>51</sup> Cr	4.31	17.0	7348	4141	1960
Fe	<sup>58</sup> Fe	(n,γ) <sup>59</sup> Fe	0.33	1.2	3614	2536	1598
Co	<sup>59</sup> Co	(n,γ) <sup>60</sup> Co	100	17.2	235	233	231
Zn	<sup>64</sup> Zn	(n,γ) <sup>65</sup> Zn	48.89	0.47	49	46	42
Rb	<sup>85</sup> Rb	(n,γ) <sup>86</sup> Rb	72.15	0.7	409	174	57
Cs	<sup>133</sup> Cs	(n,γ) <sup>134</sup> Cs	100	29.0	14	14	13
Ba	<sup>130</sup> Ba	(n,γ) <sup>131</sup> Ba	0.101	11	90	24	4
La	<sup>139</sup> La	(n,γ) <sup>140</sup> La	99.911	8.2	3038	0	0
Ce	<sup>140</sup> Ce	(n,γ) <sup>141</sup> Ce	88.48	29	13364	8183	4316
Nd	<sup>146</sup> Nd	(n,γ) <sup>147</sup> Nd	17.22	10	748	183	29
Sm	<sup>152</sup> Sm	(n,γ) <sup>153</sup> Sm	26.72	210	3326	1	0
Eu	<sup>151</sup> Eu	(n,γ) <sup>152</sup> Eu	47.82	5700	242	241	240
Tb	<sup>159</sup> Tb	(n,γ) <sup>160</sup> Tb	100	46	124	99	75
Tm	<sup>169</sup> Tm	(n,γ) <sup>170</sup> Tm	100	127	79	70	60
Yb	<sup>168</sup> Yb	(n,γ) <sup>169</sup> Yb	0.135	5500	102	61	31
Lu	<sup>176</sup> Lu	(n,γ) <sup>177</sup> Lu	2.59	4000	539	50	2
Hf	<sup>180</sup> Hf	(n,γ) <sup>181</sup> Hf	35.24	12.6	45	36	26
Ta	<sup>181</sup> Ta	(n,γ) <sup>182</sup> Ta	99.99	21	115	100	84

\* 放射能強度計算には原子炉気送管Pn-2の熱中性子束 $2.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、照射時間50分、1試料あたりの重量0.1gの値を用いた。

\*\* 存在率、熱中性子反応断面積のデータは橋本・大歳<sup>(5)</sup>による。

トリウム、カリウム、ランタン、サマリウム、ルテチウム、ウランのように半減期が数十時間の標的核種は照射後約1カ月経過すると、ほとんど計測に十分な放射能強度は得られない。いっぽうスカンジウム、クロム、鉄、コバルト、セリウム、ユーロピウムは照射後1~2カ月経過してもその放射能強度は低下しない。また、他の核種についても照射後一週間と1カ月では放射能強度の大きな差は認められない。従って、半減期が数十時間の標的核種から定量する元素を除き、基本的には照射後30日程度をめどに測定を行なった。なぜならばスペクトルのバックグラウンドは照射後30日では、照射後一週間より減衰しており、さらに妨害元素も比較的少なくなるからである。また計測積算時間も長時間の設定が可能となるからである。

### 3. 標準試料

珪酸塩試料と同等の基質を持った試薬による標準試料を作成することは極めて困難であるため、放射化分析では標準岩石試料を用いた方法が一般的である。標準岩石試料としてしばしば米国地質調査所発行のBCR-1とG-2が使用される。しかしながら、玄武岩試料のBCR-1はすでにストックが少なくなっており入手が非常に困難である。また、カコウ岩のG-2はそのコンセ

ンサス値<sup>(8)</sup>の誤差が大きく標準試料としてふさわしくない。従って筆者らは、工業技術院地質調査所発行の標準岩石試料を用いた。苦鉄質岩についてはJB-1を、珪長質岩については黒曜岩であるJR-1を採用した。JR-1はガラス質で、均質なことが予想され、珪長質岩の標準試料として粗粒なカコウ岩のJG-1よりふさわしいと考えられる。JB-1は最も公表データが豊富な標準岩石試料で、Itoh *et al.*<sup>(9)</sup>のデータに見られるように、ICP-MSや同位体希釈法による定量値が多く報告されてきていることからその信頼度は高いといえる。さらにItoh *et al.*<sup>(9)</sup>とImai *et al.*<sup>(10)</sup>の報告値では大きな違いは認められない。従って、比較標準試料として最新の報告であるImai *et al.*<sup>(10)</sup>の値を使用した。

### III 標準岩石試料の分析結果と考察

地質調査所発行の標準岩石試料のうちJB-1, JB-2, JA-2, JR-1, JG-1aの5試料について中性子照射し、γ線を測定した。第3表には測定時の再現性、試料の均質性を検討するため、JB-1を比較標準試料としたときのJB-1の測定平均値(n=3)と、その標準偏差(1σ)、相対誤差(%), 推奨値との差(% )を示す。ニッケル、ネオジウム、ツリウム、ハフニウム、ウランを除

第3表 JB-1 および JR-1 の測定結果 (3個の試料の平均値)

	JB-1					JR-1				
	測定平均値 (n=3)	1 $\sigma$	相対誤差 (%)	推奨値	推奨値との差 (%)	測定平均値 (n=3)	1 $\sigma$	相対誤差 (%)	推奨値	推奨値との差 (%)
Na (%)	2.03	(0.08)	3.7	2.05	-0.8	2.97	(0.02)	0.8	2.98	-0.2
Sc (ppm)	27.3	(0.7)	2.4	27.5	-0.6	5.10	(0.04)	0.7	5.07	0.6
Cr (ppm)	408	(17)	4.2	425	-3.9				2.83	
Fe (%)	6.25	(0.14)	2.3	6.29	-0.7	0.62	(0.00)	0.5	0.62	0.5
Co (ppm)	38.0	(0.9)	2.5	38.2	-0.5	0.89	(0.02)	2.3	0.83	7.0
Ni (ppm)	126	(12)	9.2	133	-5.0				1.67	
Zn (ppm)	81.8	(3.4)	4.2	85.2	-4.0	31.2	(0.5)	1.7	30.6	1.9
Rb (ppm)	42.0	(0.9)	2.2	41.3	1.6	257	(3)	1.3	257	0.1
Cs (ppm)	1.17	(0.04)	3.6	1.23	-4.7	21.0	(0.1)	0.3	20.8	1.0
Ba (ppm)	515	(18)	3.4	493	4.5	64.6	(1.6)	2.4	50.3	28.3
La (ppm)	39.2	(0.3)	0.6	38.6	1.5	20.1	(0.5)	2.3	19.7	2.1
Ce (ppm)	67.1	(2.8)	4.2	67.8	-1.0	46.9	(0.9)	1.8	47.2	-0.7
Nd (ppm)	26.1	(2.1)	7.9	26.8	-2.7	23.4	(2.6)	11.1	23.3	0.4
Sm (ppm)	5.11	(0.11)	2.2	5.13	-1.4	5.96	(0.06)	1.0	6.03	-1.1
Eu (ppm)	1.45	(0.03)	2.0	1.49	-2.4	0.31	(0.02)	4.8	0.30	4.8
Tb (ppm)	0.82	(0.05)	5.7	0.82	-0.3	0.98	(0.02)	2.1	1.01	-2.6
Tm (ppm)	0.37	(0.03)	9.1	0.35	5.8	0.65	(0.05)	7.1	0.67	-2.5
Yb (ppm)	1.99	(0.09)	4.4	2.13	-6.6	4.54	(0.15)	3.2	4.55	-0.2
Lu (ppm)	0.29	(0.01)	2.1	0.31	-5.5	0.71	(0.00)	0.6	0.71	0.2
Hf (ppm)	3.34	(0.23)	6.9	3.31	0.9	4.58	(0.04)	0.8	4.51	1.4
Ta (ppm)	2.62	(0.06)	2.4	2.93	-10.7	1.88	(0.00)	0.2	1.86	1.2
Th (ppm)	9.15	(0.31)	3.4	9.30	-1.6	27.1	(0.2)	0.6	26.7	1.6
U (ppm)	1.47	(0.17)	11.7	1.67	-12.2	8.93	(0.52)	5.8	8.88	0.6

き、3個のデータの測定における相対誤差は5%以内である。また、推奨値と、求められた濃度の差(%)はタンタル、ウラン以外は10%以内に収まる。ニッケル、ネオジウム、トリウム、ハフニウムの濃度は、推奨値と良い一致を示すもののその相対誤差が大きい。また、タンタルは、3つの測定平均の相対誤差が小さいものの推奨値との差が大きい。ウランは相対誤差、推奨値との差共に大きい。従って JB-1 を比較標準試料として比較的精度の良い結果が期待される元素はナトリウム、スカンジウム、クロム、鉄、コバルト、亜鉛、ルビジウム、セシウム、バリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウム、ルテチウム、トリウムである。また、ウラン、タンタルは、その標的核種の存在率、熱中性子反応断面積の大きさなどから、放射化分析によって比較的容易に濃度測定が可能な元素である(第2表)。今回の測定でこの2つの元素濃度が正確に見積もられなかった原因として、タンタルについては比較標準試料に用いた JB-1 がなんらかの影響で正確にカウントされなかったのかも知れない。なぜならば、未知試料として測定された JB-1 は平均値は推奨値に比べ低いもののその相対誤差は非常に小さい。すな

わち、比較標準試料として用いた試料のみが異常な値を示しているということである。このことは JB-1 がタンタルに関して不均質であったことを意味するのかも知れない。いっぽうウランについては相対誤差、推奨値との差も大きい。ウランは中性子照射約一週間後に $\gamma$ 線を計測するが、計測時間が2000秒と短い。従って計測時間を延長することによりもう少し精度良く濃度測定できるものと思われる。

いっぽう、比較標準試料として JR-1 についても評価を行なった。第3表に示されるように JR-1 はバリウムを除いて推奨値と非常に良い一致を示す。また、クロムとニッケルはその濃度が低いため検出することが不可能であった。バリウムは放射化分析では比較的解析しにくい元素であるため(第2表)その濃度が数十 ppm 程度では精度良く測定できないようである。以上の3元素を除くと、JR-1 は比較標準試料として良好であるといえる。これはおそらく JR-1 がガラス質の黒曜岩であり、組成的に均質であることに由来すると考えられる。

JB-1 および JR-1 を比較標準物質として工業技術院地質調査所発行の標準岩石試料の元素濃度を測定した。岩石の種類によって $\gamma$ 線スペクトルのバックグラウン

第4表 標準岩石試料の分析値の検討結果

	JB-1を標準試料とした場合				JR-1を標準試料とした場合			
	JB-2	JA-2	JR-1	JG-1a	JB-1	JB-2	JA-2	JG-1a
Na	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎
Sc	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
Cr	△	◎	△	▼				
Fe	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
Co	◎	○	▼	△				
Ni			▼					
Zn	◎	◎	○	○	○	△	○	◎
Rb		◎	◎	○	○	▼	◎	◎
Cs	△	△	▼	▼	▼	△	◎	○
Ba	○	○	▼	○				
La	○	◎	◎	△	◎	○	◎	○
Ce	◎	◎	○	◎	○	○	◎	△
Nd		○	◎	▼	◎	○	○	▼
Sm	○	○	◎	○	○	○	○	◎
Eu	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎
Tb	○	△	▼	○	▼	○	○	△
Tm	◎	○	▼	▼	▼	▼	▼	▼
Yb	△	◎	◎	○	◎	△	◎	○
Lu	○	△	○	○	◎	◎	◎	◎
Hf	△	◎	◎	◎	◎	△	○	◎
Ta		△	○	△	◎	▼	◎	◎
Th	▼	◎	◎	○	◎	▼	◎	○
U		▼	▼	▼	▼		△	△

◎：推奨値からの差が5%未満のもの  
 ○：推奨値からの差が10%未満のもの  
 △：推奨値からの差が15%未満のもの  
 ▼：推奨値からの差が15%以上のもの

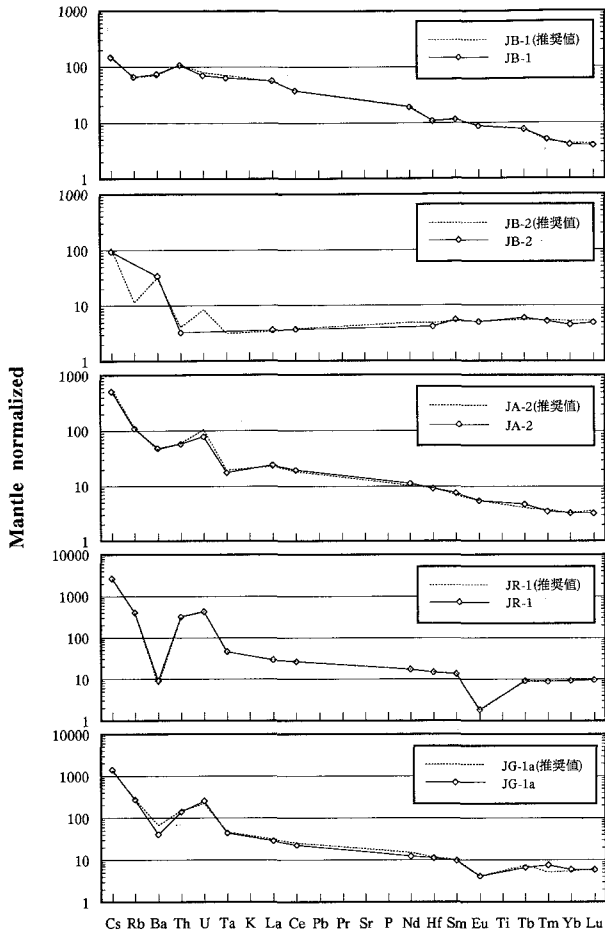
ドの形状、妨害元素等の影響が異なることが予想されるため、JB-1、JB-2、JA-2、JR-1、JG-1aの5種類の岩石試料についてJB-1およびJR-1を比較標準試料とし濃度を求めた。標準岩石試料の分析値について検討結果を第4表に示す。第4表において二重丸(◎)は推奨値との差が5%未満のものを、白丸(○)は10%未満を、白三角印(△)は15%未満を、そして逆黒三角印(▼)は15%以上をそれぞれ表す。JB-1を標準試料とした場合、総じてJB-2、JA-2については推奨値と良い一致を示す。しかしながら、JR-1とJG-1aは推奨値とはかなり異なった値を示す元素が多い。いっぽう、JR-1を標準試料とした場合、JA-2とJG-1aは比較的良い結果が得られる。JB-1とJB-2はいくつかの元素において推奨値からの誤差が大きい。以上のことから、JB-1は塩基性岩～中性岩に対して、JR-1は中性岩～酸性岩に対する比較標準試料としてふさわしいことが明らかとなった。さらにJB-1およびJR-1を比較標準試料とした場合の各標準岩石試料の結果から推奨値に一致する結果が得られた(第5表)。

放射化分析で得られる元素は岩石の地球化学的成因を考察する上で有益なものが多い。海嶺性玄武岩や海洋島の玄武岩のマグマの発生・進化に伴った分別過程を検討

第5表 地質調査所標準岩石試料の分析結果

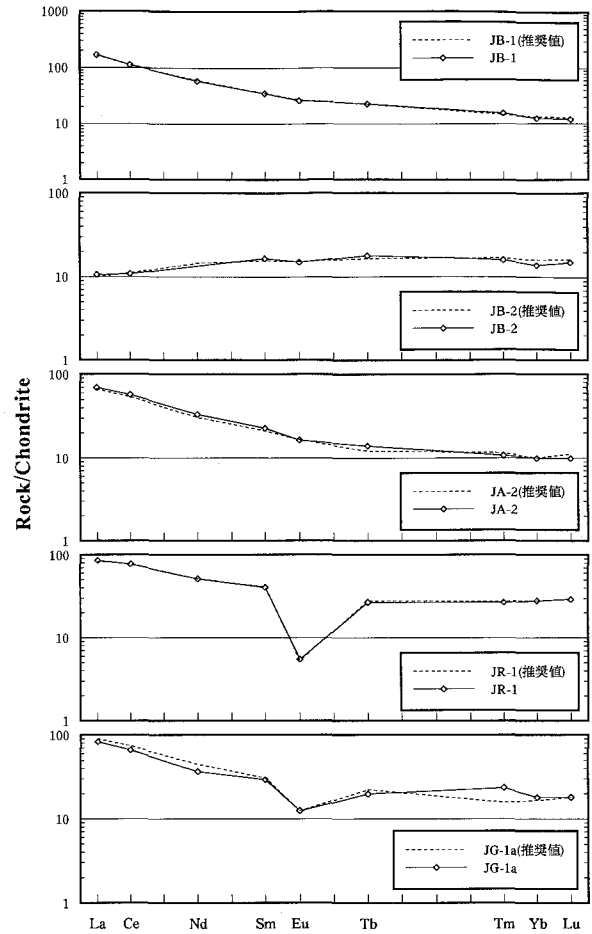
	JB-1			JB-2			JA-2			JR-1			JG-1a		
	分析値	1σ	推奨値	分析値	1σ	推奨値	分析値	1σ	推奨値	分析値	1σ	推奨値	分析値	1σ	推奨値
Na (%)	2.03	(0.08)	2.05	1.49	(0.01)	1.51	2.32	(0.19)	2.31	2.97	(0.02)	2.98	2.49	(0.04)	2.51
Sc (ppm)	27.3	(0.7)	27.5	53.8	(0.5)	53.5	19.6	(1.4)	19.6	5.10	(0.04)	5.07	5.85	(0.08)	6.21
Cr (ppm)	408	(17)	425	24.8	(4.8)	28.1	407	(28)	436			2.83	24.8	(0.7)	17.6
Fe (%)	6.25	(0.14)	6.29	9.92	(0.09)	9.97	4.56	(0.31)	4.34	0.62	(0.00)	0.62	1.39	(0.02)	1.40
Co (ppm)	38.0	(0.9)	38.2	37.3	(0.4)	38.0	31.4	(2.1)	29.5	0.89	(0.02)	0.83	8.19	(0.08)	5.90
Ni (ppm)	126	(12)	133			16.6	121	(10)	130			1.67			6.91
Zn (ppm)	81.8	(3.4)	85.2	112	(1)	108	64.9	(5.0)	64.7	31.2	(0.5)	30.6	37.7	(0.6)	36.5
Rb (ppm)	42.0	(0.9)	41.3			7.37	70.0	(5.5)	72.9	257	(3)	257	175	(2)	178
Cs (ppm)	1.17	(0.04)	1.23	0.75	(0.08)	0.85	4.08	(0.37)	4.63	21.0	(0.1)	20.8	11.2	(0.2)	10.6
Ba (ppm)	515	(18)	493	241	(23)	222	338	(33)	321	64.6	(1.6)	50.3	285	(16)	470
La (ppm)	39.2	(0.3)	38.6	2.50	(0.61)	2.35	16.4	(1.6)	15.8	20.1	(0.5)	19.7	19.6	(1.0)	21.3
Ce (ppm)	67.1	(2.8)	67.8	6.63	(0.32)	6.76	34.7	(2.0)	32.7	46.9	(0.9)	47.2	40.4	(2.0)	45.0
Nd (ppm)	26.1	(2.1)	26.8			6.63	15.1	(1.9)	13.9	23.4	(2.6)	23.3	16.7	(1.8)	20.4
Sm (ppm)	5.11	(0.11)	5.13	2.46	(0.52)	2.31	3.35	(0.28)	3.11	5.96	(0.06)	6.03	4.33	(0.29)	4.53
Eu (ppm)	1.45	(0.03)	1.49	0.85	(0.03)	0.86	0.92	(0.06)	0.93	0.31	(0.02)	0.30	0.70	(0.02)	0.70
Tb (ppm)	0.82	(0.05)	0.82	0.65	(0.06)	0.60	0.51	(0.06)	0.44	0.98	(0.02)	1.01	0.72	(0.03)	0.81
Tm (ppm)	0.37	(0.03)	0.35	0.39	(0.01)	0.41	0.26	(0.03)	0.28	0.65	(0.05)	0.67	0.57	(0.04)	0.38
Yb (ppm)	1.99	(0.09)	2.13	2.26	(0.15)	2.62	1.61	(0.17)	1.62	4.54	(0.15)	4.55	2.93	(0.12)	2.70
Lu (ppm)	0.29	(0.01)	0.31	0.37	(0.02)	0.40	0.24	(0.01)	0.27	0.71	(0.00)	0.71	0.44	(0.02)	0.44
Hf (ppm)	3.34	(0.23)	3.31	1.29	(0.02)	1.49	2.82	(0.15)	2.86	4.58	(0.04)	4.51	3.46	(0.23)	3.59
Ta (ppm)	2.62	(0.06)	2.93			0.13	0.72	(0.04)	0.80	1.88	(0.00)	1.86	1.81	(0.05)	1.90
Th (ppm)	9.15	(0.31)	9.30	0.28	(0.07)	0.35	4.91	(0.37)	5.03	27.1	(0.2)	26.7	12.0	(0.5)	12.8
U (ppm)	1.47	(0.17)	1.67			0.18	1.65	(0.16)	2.21	8.93	(0.52)	8.88	5.39	(0.58)	4.69

JB-1, JB-2, JA-2はJB-1を、JR-1, JG-1aはJR-1をそれぞれ比較用標準試料に用いた。1σは、3ないし4個の試料の測定の標準偏差を表す。



第2図 コンドライトで規格化した微量元素濃度パターン。規格値および元素の配列は Sun & McDonough<sup>(4)</sup> による。JB-2の Rb と U, Ta, Nd は検出限界未満である。

するために Sun & McDonough<sup>(4)</sup> は第2図のような元素の配列のスパイダーダイアグラムを提唱した。このダイアグラムを完成させるためには22元素を要するが、このうち放射化分析では15~16元素を測定できる。すなわち、セシウム、ルビジウム、バリウム、トリウム、ウラン、タンタル、ランタン、セリウム、ネオジウム、ハフニウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテシウムが放射化分析で可能である。これらの元素のうち上述したようにいくつかの元素は測定精度に問題が残る。しかしながら、第2図にみられるように各岩石の分析値と推奨値との間にはそれほど大きな差異は認められない。また、希土類元素濃度を議論する場合、コンドライトで規格化した図がしばしば用いられる。第3図において、今回の分析値と推奨値は JG-1a を除き、非常に良い一致を示す。JG-1a の分析値はネオジウムとツリウムが推奨値から外れる。放射化分析において分析のしやすさは、標的核種の存在度と中性子放射化断面積の大きさに依存する。この意味でネオジウムは比較的解析しにくい元素である。ツリウムは第1



第3図 コンドライトで規格化した希土類元素濃度パターン。規格値は Anders & Grevesse<sup>(11)</sup> の C1コンドライトの値を使用。

表に示すように  $\gamma$  線エネルギーが非常に低い位置 (84.4 keV) で測定を行なう。低エネルギー側ではバックグラウンドの形状の影響や近接ピークとのオーバーラップの影響を被りやすい。このことがツリウムの分析値に影響を与えていると推測される。以上のことから、地球化学分野において広く用いられる対数スケールのグラフでは標準岩石試料は推奨値と良く一致したパターンで表され、議論になんらの支障も与えないことが明らかとなった。

以上の標準岩石試料の分析結果を踏まえ、瀬戸内地域に特徴的に産出する高マグネシア安山岩の分析例について簡単にふれる。参考までに第6表にデータ解析結果の出力例を示す。松山市高浜の高マグネシア安山岩<sup>(12)</sup> のスパイダーダイアグラムおよび希土類元素パターンを第4図に示す。一般に島弧の火山岩は LIL 元素 (セシウム、ルビジウム、バリウムなど) のエンリッチメントと HFS 元素 (ニオブ、タンタル、ハフニウムなど) の涸渇で特徴付けられる。高浜の高マグネシア安山岩は LIL 元素にエンリッチしているものの、顕著な HFS 元素の枯渇涸渇はみられない。いっぽう、希土類元素パター

第6表 放射化分析解析結果の出力例

試料名 0302A

中寿命核種測定結果 (KURで測定)

未知試料重量(g)	0.12361	未知試料測定時刻 (yy/mm/dd h: m: s)	95/06/20 22:12:05
標準試料重量(g)	0.12065	標準試料測定時刻 (yy/mm/dd h: m: s)	95/06/19 20:07:34
測定時間差 (未知-標準)	26.07528 hrs		

No.	同定核種	エネルギー (KeV)	半減期 (hrs)	ネット面積 (STD)	計数誤差 (STD)	ネット面積 (UNK)	計数誤差 (UNK)	STD濃度 (ppm)	UNK濃度 (ppm)	計数誤差 (±)	計数誤差 (%)
1	Sm-153	103.2	47.1	21339.8	210.3	17867.3	185.6	5.13	6.15	0.09	1.43
2	Lu-177	208.4	162	943.6	131.6	900.2	106.5	0.31	0.32	0.06	18.29
3	Np-239	277.5	56.4	453.5	116.9	424.0	93.3	1.67	2.10	0.71	33.89
4	Yb-175	396.1	101	512.0	88.5	733.5	72.9	2.13	3.56	0.71	19.94
5	K-42	1524.7	12.52	205.3	38.8	65.1	23.5	1.19	1.56	0.64	40.75
6	Na-24	1368.4	15	68540.6	267.3	20874.6	148.9	2.05	2.03	0.02	0.81
7	La-140	1595.4	40.27	9240.1	105.5	5998.0	81.5	38.6	38.31	0.68	1.77

中・長寿命核種測定結果 (愛大で測定)

未知試料重量(g)	0.12361	未知試料測定時刻 (yy/mm/dd h: m: s)	95/07/15 22:02:04
標準試料重量(g)	0.12065	標準試料測定時刻 (yy/mm/dd h: m: s)	95/07/14 18:49:07
測定時間差 (未知-標準)	27.21583 hrs		

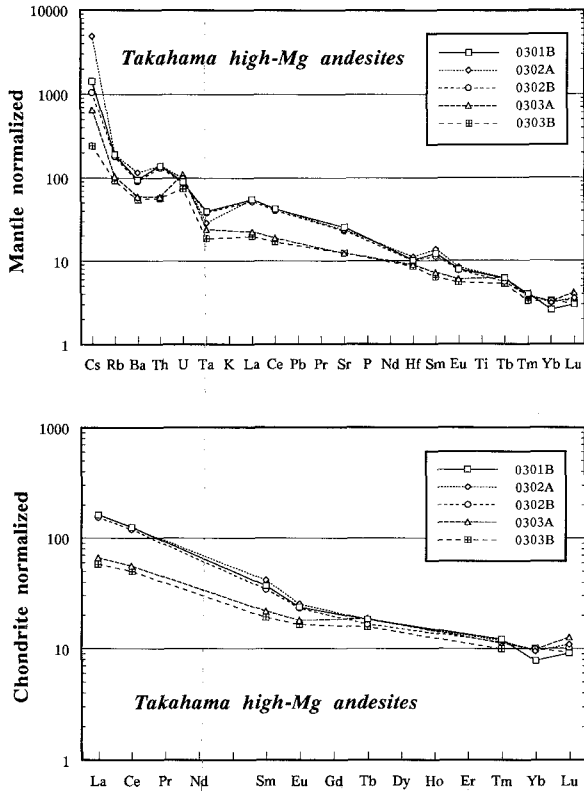
No.	同定核種	エネルギー (KeV)	半減期 (hrs)	ネット面積 (STD)	計数誤差 (STD)	ネット面積 (UNK)	計数誤差 (UNK)	STD濃度 (ppm)	UNK濃度 (ppm)	計数誤差 (±)	計数誤差 (%)
1	Tm-170	84.4	3096	21333.0	233	17758.0	337	0.35	0.29	0.01	2.19
2	Sm-153	103.2	47.1	2201.0	24	4126.0	215	5.13	14.01	0.75	5.32
3	Np-239	106.1	56.4					1.67			
4	Ce-141	145.4	780	62195.0	331	69369.0	395	67.8	75.62	0.59	0.78
5	Yb-169	177.0	734.4	6184.0	175	4464.0	140	2.13	1.54	0.07	4.22
6	Lu-177	208.4	162	3820.0	273	2986.0	210	0.31	0.27	0.03	10.03
7	Ba-137		276	5800.0		7606.0	200				3.98
8											
9											
10											
11	Fe-59	1076.6			86			41.3	122.74	3.86	
12											
13	Fe-59	1098.6	1082.4	15919.0	444	159629.0	297	6.29	4.37	0.01	0.2
25	Zn-65	1115.4	5880	8584.0	21	7631.0	14	85.2	74.16	0.23	0.31
26	Tb-160	1177.6	1752	1865.0	4	1532.0	3	0.82	0.66	0.00	0.29
27	Ta-182	1221.6	2762.4	7595.0	68	3136.0	55	2.93	1.19	0.02	1.97
28	Ta-182	1231.0	2762.4	3122.0	62	1309.0	56	2.93	1.21	0.06	4.72
29	Co-60	1332.4	45926.4	7396.4	169	82406.0	188	38.2	41.56	0.13	0.32
30	Eu-152	1407.5	106944	6335.0	55	6172.0	46	1.49	1.42	0.02	1.14
31	La-140	1595.4	40.27	208.0	24	365.0	23	38.6	105.61	13.88	13.15

試料名 0302A

元素	濃度	計数誤差 (±)	コンドライトによる規格値	Primitive Mantleによる規格値	N-MORBによる規格値	ピーク番号	コメント
Na (%)	20.000	0.017	40.00			M-6	
Sc (ppm)	21.317	0.067	3.66			L-22	
Cr (ppm)	243.596	1.388	0.09			L-10	
Fe (%)	4.371	0.012	0.23			L-24	
Co (ppm)	41.558	0.134	0.08			L-29	
Ni (ppm)	29.585	5.095	0.00			L-20	
Zn (ppm)	74.165	0.227	0.24			L-25	
Rb (ppm)	122.742	3.860	53.37	193.29	219.18	L-23	
Sr (ppm)	501.551	21.929	64.30	23.77	5.57	L-14	参考値
Zr (ppm)	147.964	25.931	37.55	13.21	2.00	L-18	参考値
Cs (ppm)	38.713	1.087	207.02	4900.35	5530.40	L-19	
Ba (ppm)	812.399	29.653	347.18	116.24	128.95	L-13	
La (ppm)	38.306	0.680	163.21	55.76	15.32	M-5	
Ce (ppm)	75.616	0.589	125.36	42.60	10.08	L-4	
Nd (ppm)	47.611	7.691	105.24	35.16	6.52	L-15	
Sm (ppm)	6.153	0.088	41.83	13.86	2.34	M-1	
Eu (ppm)	1.417	0.016	25.31	8.44	1.39	L-30	
Tb (ppm)	0.665	0.002	18.31	6.15	0.99	L-26	
Tm (ppm)	0.286	0.006	11.82	3.87	0.63	L-1	
Yb (ppm)	1.540	0.065	9.48	3.12	0.50	L-5	
Lu (ppm)	0.266	0.027	10.93	3.59	0.58	L-6	
Hf (ppm)	3.454	0.046	33.21	11.18	1.68	L-12	
Ta (ppm)	1.189	0.023	83.73	29.00	9.01	L-27	
Th (ppm)	11.912	0.068	405.16	140.14	99.26	L-9	
U (ppm)	2.100	0.712	259.20	99.98	44.67	M-3	

コンドライトの規格値はAnders & Grevesse (1989) を使用, Primitive mantle とN-MORBはSun & McDonough (1989) を使用

ンは軽希土側にエンリッチしたパターンで特徴付けられる。詳細については稿を改めて報告する予定である (田村, 投稿準備中)。



第4図 高浜高マグネシア安山岩のスパイダーダイアグラムとREEパターン図。スパイダーダイアグラムの規格値はSun & McDonough<sup>(4)</sup>による。

#### IV ま と め

愛媛大学に新設された機器中性子放射化分析システムの概要とこのシステムを用いた標準岩石試料の分析結果について報告を行い、以下の事項が明らかとなった。

1. 工業技術院地質調査所発行の標準岩石試料, JB-1, JB-2, JA-2, JR-1, JG-1a について本システムを用いてその濃度を測定した。その結果、以下の元素が精度良く測定できる：

塩基性岩～中性岩；ナトリウム，スカンジウム，クロム，鉄，コバルト，亜鉛，ルビジウム，バリウム，ランタン，セリウム，サマリウム，ユーロピウム，テルビウム，ツリウム，イッテルビウム，ルテチウム，ハフニウム。

中性～酸性岩；ナトリウム，スカンジウム，鉄，亜鉛，ルビジウム，セシウム，ランタン，セリウム，サマリウム，ユーロピウム，テルビウム，イッテルビウム，ルテチウム，ハフニウム，タンタル，トリウム。

さらに以下の元素については精度は若干低下するもの

の対数グラフを用いた様々なパターン図には十分有用である。また、JB-2のようにインコンパティブル元素にデブリートした岩石を除き、濃度がある程度高く、測定条件が良好であるならば以下の元素についても精度良く測定可能である。

塩基性岩～中性岩；セシウム，ネオジウム，タンタル，トリウム，ウラン。

中性～酸性岩；ネオジウム，ウラン。

2. 比較標準試料としてはJB-1でも多くの元素についてカバーできるが、より多くの元素濃度を精度・確度共に良く測定するためには、塩基性岩～中性岩にはJB-1，中性岩～酸性岩にはJR-1を用いると良いことがわかった。

謝辞：本研究のうち試料の中性子照射と中寿命核種の測定は京都大学原子炉実験所共同利用研究により実現されている。また愛媛大学理学部佐藤成一先生には放射線取り扱いについていろいろと便宜を図っていただいた。以上の関係諸機関の方々に感謝の意を表す。なお本研究の一部には文部省科研費（課題番号07740404）を使用した。

#### 引用文献

- (1) Masuda, A., (1962) Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10, 173-187.
- (2) Coryell, C. D., Chase, J. W., and Winchester, J. W. (1963) A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.*, 68, 559-566.
- (3) Thompson, R. N., Morrison, M. A., Hendry, G. L., and Parry, S. J. (1984) An assessment of the relative roles of a crust and mantle in magma genesis: an element approach. *Phil. Trans R. Soc. Lond.*, A310, 549-590.
- (4) Sun, S.-S., and McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Saunders, A. D. & Norry, M. J. (eds), *Magmatism in Ocean Basins*, Geol. Soc. Spec. Pub., No. 42, 313-345.
- (5) 橋本芳一, 大歳恒彦 (1986) 放射化分析法・PIXE分析法. 共立出版, 213.
- (6) 田中 剛, 上岡 晃, 山中宏青 (1988) 放射化分析用放射線自動計測・解析システムの開発と岩石標準試料の分析. *地調月報.*, 39, 537-557.
- (7) 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による検討—. *地雑.*, 95, 835-850.
- (8) Gladney, E. S., Burns, C. E., and Roelandts, I. (1983)



- 1982 compilation of elemental concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards. *Geostandards Newsletter*, 7, 3–226.
- (9) Itoh, S., Terashima, S., Imai, N., Kamioka, H., Mita, N., and Ando, A. (1992) 1992 compilation of analytical data for rare-earth elements, scandium, yttrium, zirconium and hafnium in twenty-six GSJ reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 43, 659–733.
- (10) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., and Ando, A. (1995) 1994 compilation values for GSJ reference samples, “Igneous rock series”. *Geochem. J.*, 29, 91–95.
- (11) Anders, E., and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197–214.
- (12) 石橋 澄, 山内 斉 (1963) 松山市高浜黒岩海岸産古銅輝石安山岩. 愛媛大学紀要, 第II部, 4, 35–42.