放射能測定による岩石の U, Th の定量(その3)*

西村 進・初田甚一郎**・浅山哲二

大阪府立大学教養部地学教室

**京都大学理学部地質学鉱物学教室

1966年12月15日受理

放射非平衡の桜島、霧島、阿蘇、伊豆大島、三宅島およびハワイの有史時代の溶岩について、U, Th の定量を放射化分析によって行なった。さらに一部の溶岩について γ 線スペクトロメトリーによって ^{214}Pb , ^{212}Pb の定量を行なった。その結果によると、ソレイライト質溶岩に対して、高アルミナ・アルカリ溶岩は Ra 含有量が U 量から考えられる Ra 量にくらべて非常に多く、地球化学的に興味のある関係が見出された。

1. 緒 言

前報¹⁾においては岩石が放射非平衡の状態にある場合に、その岩石の U, Th およびおもな娘元素を定量する方法を論じた。今回はそのうち、放射化分析と γ 線スペクトロメトリーによる分析方法ならびに現在までに得た結果を報告する。

2. 岩石試料の U, Th の放射化分析

塩基性、超塩基性岩石は、U, Th の含有量が一般に非常に少ないので、ケイ光分析（精度0.2~0.6ppmまで）では定量が不可能か、あるいは、誤差が非常に大きくなるので放射化分析を採用することにした。ふつう、放射化した岩石試料は浜口ら²⁾の示すように融解後、担体を加えて化学操作をくり返してから放射能測定を行なって定量されているが、その操作のため目的元素の収率が悪く（30~50%）、かなりの誤差を生じるおそれがあるので、融解しない方法、もしくは、簡単な融解だけを行なう方法を考えた。

2.1 試料

岩石試料を80メッシュ以下に粉碎したものの約0.2gを正確に秤量して、内径4mmの石英管中に減圧下で封入する。このとき用いる石英管はあらかじめ王水で処理したのち、蒸留水でよく洗浄し、110℃で数時間乾燥しておく。標準試料としては、目的の岩石試料と化学成分においても、U, Th の含有量においてもなるべく近似したものが望ましいので、(i) U, Th 量既

知³⁾の NBS Deccan trap と試薬の混合によって試料に似た組成の偽岩石をつくり、これに試料の U, Th 含有量と同程度の硝酸ウラニル、硝酸トリウム溶液を加えて乾燥したものをを用いる⁴⁾。偽岩石は浜口⁵⁾の指摘しているように、含有量、全断面積、共鳴吸収の3点から検討した。ただし、いままでは特級試薬を用いても $5\sim7\times10^{-9}\text{g}$ の U の混入がみられたので、主として、NBS Deccan trap を標準試料として用いた。

2.2 放射化

前述の石英管のアンブルに封入した試料は京都大学原子炉(KUR-1)で放射化した。照射時間は、 ^{239}U と ^{233}Th が飽和するまで照射することが望ましく、また、照射孔は熱中性子孔が望ましいが、京都大学原子炉共同利用の範囲内でもっとも照射条件がこれに近いと考えられる水圧輸送管中（熱中性子束 $\phi_{th}=2\times10^{13}\text{n/cm}^2/\text{sec}$ ）で10時間照射を行なうことにした。速中性子による副反応の補正には、0.18eVにおいて強い共鳴吸収をするCdの薄板（厚さ0.5mm）で同一試料を包み、試料と同時照射をして補正する方法をとった。

2.3 目的元素の放射化

目的元素は、 ^{238}U と ^{232}Th とであるが、これらは放射化されると、

のごとく壊変していく。

2.4 γ 線エネルギー分析

放射化された試料は、その直後は非常に高レベルの放射能をもつが、約2週間後には放射化された短寿命

* 第3回理工学における同位元素研究発表会（昭和41年4月、東京）、第74回日本地質学会年会（昭和41年10月、金沢）にて一部報告。

の核種が減少し, 必要な核種の γ 線スペクトラムがとれるようになる。この時期に一般の塩基性岩石に残存しているほかの放射性核種は ^{32}P , ^{45}Ca と ^{59}Fe である。そこで, 2 週間後より約 3 箇月後まで毎週 γ 線スペクトラムをとり半減期を考慮してピーク面積法^{6), 7)} によって, ^{239}Np と ^{233}Pa の光電ピークから ^{238}U と ^{232}Th の定量を行なう。ただし, ^{238}U の定量は精度が悪いので実際は ^{232}Th の定量にのみこの方法を使用した。

2.5 α 線測定

2.5.1 半導体検出器を用いた α 線エネルギー分析
数年来, 京都大学化学研究所などで研究され, 開発されてきた半導体検出器を用いた α 線エネルギー分析法は, 前置増幅器と波高分析器の安定に留意すれば, 長時間の測定によって含有量の少ない ^{233}U , ^{239}Pu の検出が可能になる。このためには, いわゆる“薄い試料”が必要なので, 照射した試料は Levine, Grimaldi⁸⁾ の方法でフッ酸・硝酸処理を行ない, さらに塩酸酸性溶液にしてニッケル板上に蒸着, または銅板上に電着⁹⁾ を行なった。 ^{239}Pu と ^{233}U が飽和に達した時期, すなわち, 照射後約 1 箇月後に ^{239}Pu の α 線を, 約 300 日後に ^{233}U の α 線を半導体検出器を用いて測定して ^{238}U , ^{232}Th の定量を行なう。ただし, フッ酸・硝酸処理の前後に γ 線スペクトラムをとり, この操作による損失を補正する。実際, 桜島の溶岩について測定したところ, 1cm^2 の半導体検出器で 4 cph 程度の ^{239}Pu の測定値を得たので, 目下, 化研と同じような装置を作るべく計画之中である。

2.5.2 4π ガスフローカウンタによる α 線測定

4π ガスフローカウンタに PR ガスを流して行なう“厚い試料”による α 線の測定法には, 初田・永井¹⁰⁾ の研究がある。第 1 報の α -シンチレーションカウンタを用いた場合と同じように考えて, 単位時間, 試料 1cm^2 あたりの計数値 n は, 残っている自然放射性元素にくらべて放射化されてできた ^{233}U , ^{239}Pu の壊変による α 線が圧倒的に多いので,

$$n \doteq \frac{\mu}{2} \left[N_U \sum_U \left\{ \frac{(R_U - \rho - a)^2}{R_U - \rho} \cdot f_U \right\} + N_{Pu} \sum_{Pu} \left\{ \frac{(R_{Pu} - \rho - a)^2}{R_{Pu} - \rho} \cdot f_{Pu} \right\} \right]$$

で与えられる。式中, N_U と N_{Pu} はそれぞれ ^{233}U と ^{239}Pu の単位時間あたり, 試料 1cm^3 あたりの壊変原子数で, R_U , R_{Pu} は ^{233}U , ^{239}Pu の元素より出る α 粒子の空気中 (N.T.P.) での飛程, ρ は最小検知可能飛程, a は吸収ハクによる吸収値の空気当量であらわしたものの, μ は α 粒子の試料中と空気中の飛程比, f は分岐

比である。今回の定量に用いた ρ , a の値は第 1 報に述べたのとまったく同様にして得たもので, $\rho = 0.20$ (cm); $a = 0.50$ (cm) である。また, あらたに用いた試料の μd の計算値は 1.53~1.59 である (文献 1 参照)。これらの値を用いると

$$\begin{cases} \sum_U \frac{(R_U - \rho - a)^2}{R_U - \rho} \cdot f_U = 3.66 \\ \sum_U \frac{(R_U - \rho - 3a)^2}{R_U - \rho} \cdot f_U = 2.09 \\ \sum_{Pu} \frac{(R_{Pu} - \rho - a)^2}{R_{Pu} - \rho} \cdot f_{Pu} = 3.99 \\ \sum_{Pu} \frac{(R_{Pu} - \rho - 3a)^2}{R_{Pu} - \rho} \cdot f_{Pu} = 2.39 \end{cases}$$

を得る。

かくして, 30 日後の単位時間試料 1cm^2 あたりの計数値は

$$n_a = \frac{\mu d}{2} [6.77U + 91.0P_a] \times 10^8$$

$$n_{3a} = \frac{\mu d}{2} [3.87U + 54.5P_a] \times 10^8$$

となる。ただし, n_a , n_{3a} はそれぞれ吸収ハク 1 枚, 3 枚のときの計数値である。

300 日後では, 単位時間試料 1cm^2 あたりの計数値は

$$n'_a = \frac{\mu d}{2} [12.7U + 91.0P_a] \times 10^8$$

$$n'_{3a} = \frac{\mu d}{2} [7.23U + 54.5P_a] \times 10^8$$

である。

これらの計数値から ^{233}U , ^{232}Th の定量を行なう。

3. γ 線スペクトロメトリーによる ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{208}Tl の定量

前報¹⁾ に示した装置を用いて, Table 1 に示すチャンネル中央とチャンネル幅で ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{208}Tl の定量を行なった。従来, Hurley¹¹⁾, 佐野ら¹²⁾ は低エネルギーの光電ピークを用い, Adams¹³⁾ は高エネルギーの光電ピークを用いたが, 筆者らは中エネルギーの光電ピークを用いて定量した。標準試料として, NBS グラニットビル花崗岩, NBS ミルフォード花崗岩, NBS デッカントラップ, NBS-77(0.001%U), NBL-54(0.001%Th, 0.00004%U)を用いた。Hurley, 佐野ら, Adams らは K の含有量をも γ 線スペクトラムによって求めているが, K の含有量は γ 線スペクトラムによるよりも蛍光分析によるほうが, 精度・感度が高いので今後筆者らは後者によることとする。ただし, 今回はダナイト中に K_2CO_3 (和光特級) を一定量

Table 1 Channel center and channel width for measurement of γ -rays

Channel center				Channel width			
Method 1	Method 2	Method 3	Method 4	Method 1	Method 2	Method 3	Method 4
180 keV	80 keV		200 keV	25 keV	30 keV		25 keV
238 keV	238 keV		240 keV	25 keV	30 keV		25 keV
	290 keV			30 keV			
			350 keV				25 keV
			580 keV				40 keV
			610 keV				50 keV
1.46 MeV	1.46 MeV	1.46 MeV		0.134 MeV	0.183 MeV	0.23 MeV	
		1.76 MeV				0.25 MeV	
		2.62 MeV				1.2 MeV	

Method 1: Hurley, P.M. (1956)¹¹⁾Method 2: Sano, S. and J. Nakai (1961)¹²⁾Method 3: Adams, J.A.S. (1963)¹³⁾

Method 4: This work (1966)

ずつ混入してKによる各チャンネルに与える計数値を求めて、Kの影響を除き、さらに、放射平衡に達している NBL-6 (ピッチブレンド 53.5% U_3O_8) をダナイト中に一定量ずつ混入して、各チャンネルに与える計数値の増加を求めて、さきの標準試料値とを考慮して、 ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{208}Tl 量を決定した。これらの定量値から、それらと平衡量存在すると仮定したときのU量を、たとえば、eq. U (^{214}Pb) の形で表わして Table 2 に掲げた。また、これと比較するため溶液法で決定した Ra 量から計算した U の平衡量をも併記した。

Table 2 Equilibrium quantity of uranium calculated from radium, lead-214 and equilibrium quantity of thorium from lead-212

Sample	eq. U (Ra) (ppm)	eq. U (^{214}Pb) (ppm)	eq. Th (^{212}Pb) (ppm)
Sakurajima			
Bummei lava	2.1	0.8	1.8
An'ei lava	1.7	0.7	1.1
Taishō lava	1.3	0.4	0.8
Kirishima lava	1.7	0.7	2.6
Aso lava	1.8	0.4	1.4
Hakone lava	0.5	0.5	1.4

4. 測定結果

桜島の文明, 安永, 大正, 昭和溶岩, 箱根溶岩, 霧島溶岩, 阿蘇溶岩 (以上は Ra 含有量既知の試料¹⁴⁾)

と, 阿蘇エジェクタ (1965), ハワイ溶岩, 伊豆大島溶岩, 三宅島溶岩について測定した結果を Table 3 に示す。表中, ^{238}U は 2.5・2 に述べた α 線測定法によって定量したもの, ^{232}Th は α 線測定と γ 線測定 (文献 1) 3・2 参照) との平均値で, 実際には両者の違いはこの表の有効数字の範囲内では認められなかった。

これらの地球化学上の議論は, すでに入手したほかのハワイ, 伊豆大島, 三宅島の溶岩などについて U, Th 量の決定ののちにゆずることにするが, ただ, 現在までの結果では, ほかの測定者^{15), 16)} の結果とあわせて考えると, 箱根, 伊豆大島, ハワイ諸島などのアルカリ岩, 高アルミナ岩の新しい時期に噴出したものは U と平衡量の Ra よりも多くの Ra を含む可能性がある。

本研究にあたって, 半導体検出器については京都大学化学研究所清水栄教授, 中性子照射については京都大学原子炉実験所岩田志郎助教授および第三部門の方々のご援助にあずかった。ここに厚く感謝する。また, 測定したハワイの溶岩は大阪市立大学池辺展生教授からいただいたもので, そのご好意に感謝する。

文 献

- 1) 西村 進, 初田 甚一郎, 浅山 哲二: *Radioisotopes*, **15**, 289-94 (1966)
- 2) Hamaguchi, H., G.W. Reed and A. Turkevich: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 337-47

Table 3 Uranium and thorium determined by using the neutron activation method

Sample	Time of eruption	Rock type	U (ppm)	Th (ppm)	Th/U	Locality
Sakurajima						
Bummei lava	1475-6	Two pyroxene andesite	0.9	3.0	3.3	Mochiki, Higashi Sakurajima
An'ei lava	1779	Hypersthene andesite	0.8	2.2	2.8	Yumoto, Higashi Sakurajima
Taishô lava	1914	Two pyroxene andesite	0.7	2.1	3.0	Akamizu, Nishi Sakurajima
Shôwa lava	1946	Two pyroxene andesite	0.9	2.8	3.1	Kurokami, Higashi Sakurajima
Kirishima lava	?historic	Two pyroxene andesite	0.7	2.6	3.7	Iôdani Spa
Aso lava	?historic	Two pyroxene andesite	0.4	1.4	3.5	Nakadake, central crater
Aso ejecta	1965	Two pyroxene andesite	0.8	2.3	2.9	Nakadake, central crater
Hakone lava	?Quaternary	Two pyroxene andesite	0.6	1.4	2.3	Hakone-Pass
Asama lava	1783	Two pyroxene andesite	0.8	1.7	2.1	Oni-no-Oshidashi
Izu-Ohshima 1	1912	Basalt	0.8	3.0	3.8	Miharayama, central crater
" 2	1777	Basalt	0.7	3.1	4.4	Miharayama, caldera
" 3	1550	Basalt	0.6	3.5	5.8	Komashita-Tarô
" 4	1951	Basalt	0.5	3.2	6.4	Miharayama, caldera
" 5	1950	Basalt	0.8	3.4	4.3	Miharayama, caldera
" 6	860	Basalt	0.6	2.8	4.7	Miharayama, northern edge of caldera
" 7	500	Basalt	0.6	3.0	5.0	Funô-no-Taki
Miyakejima 1	1962	Basalt	0.6	3.1	5.2	Sanshichiyama
" 2	1940	Basalt	0.5	2.9	5.1	Hyôtanyama
" 3	1874	Basalt	0.8	2.5	3.1	Tosa
" 4	1835	Basalt	0.5	2.9	5.1	Kasaji
" 5	1763	Basalt	0.6	2.9	4.8	Kuribe
Hawaii						
Kilauea 1	?historic	Basalt	0.5	1.8	3.6	Paliokewe Pali
" 2	1954	Basalt	0.4	1.2	3.0	Halemaumau
Mauna Loa 1	?historic	Basalt	0.4	2.1	5.2	Eastern foot of Mauna Loa

U : determined by α counting described in 2.5.2Th : determined by γ spectrometry described in 2.4

- (1957); Morgan, J. W. and J. E. Lovering: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 405-17 (1963);
 Filling, R.H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 49-51 (1965)
 3) 初田甚一郎, 西村 進: *Radioisotopes*, **14**, 445-50 (1965)
 4) Hatuda, Z., S. Nishimura and T. Asayama: *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto*, **33**, 47-51 (1966)
 5) たとえば, 浜口 博: 実験化学講座 **13**, 丸善, 465-6 (1957)
 6) Heath, R. L.: Phillips Petrol. Co., A.E.D., Rept. IDO 16408 (1957)
 7) Vergors, S. H., L. M. Marsden and R. L. Heath: Phillips Petrol. Co., A. E. D., Rept. IDO 16370 (1958)
 8) Levine, H. and F. S. Grimaldi: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **14**, 93-7 (1958)
 9) 浜田達二, 他: アイソトープ実験技術第1集, 南江堂, 83 (1955)
 10) Hatuda, Z. and J. Nagai: *Mem. Coll. Sci., Univ. Kyoto*, **28**, 527-38 (1962)
 11) Hurley, P. M.: *Bull. Geol. Soc. Am.*, **67**, 395-421 (1956)
 12) Sano, S. and J. Nakai: *J. Atomic. Energy Soc. Japan*, **3**, 288-95 (1961)
 13) Adams, J. A. S.: *Nat. Rad. Envir.*, 485-97 (1963)
 14) Asayama, T.: *Jap. J. Astron. Geophys.*, **18**, 143-8 (1941); *Mem. Fac. Arts., Kyoto*

- Tech. Univ.*, **2-B**, 53-69 (1953) 16) Evans, R. D. and C. Goodman: *Bull. Geol. Soc. Am.*, **52**, 429-90 (1941)
- 15) 木村健二郎, 浜口 博: 日化, **64**, 125-8(1943)

Abstract

A Trial Method of Determining Uranium and Thorium Content in Rocks by the Radioactive Measurements (3)

Susumu NISHIMURA, Zin'itiro HATUDA* and Tetsuji ASAYAMA

Department of Geological Sciences, University of Osaka Prefecture

*Geological and Mineralogical Institute, University of Kyoto

With basic lavas in radioactive disequilibrium, the content of uranium and thorium was determined by the neutron activation method, and also the content of lead-214 and lead-212 by gamma-ray spectrometry. These lavas revealed radioactive disequilibrium by means of alpha- and gamma-ray interpretation. It seems that Th/U ratio of basaltic lava of historical age is higher than that of andesitic one, and that the radium content of tholeiite lava is nearly normal as compared with its uranium content, while that of alkali and high-alumina lava highly excessive.