

# 中性子放射化分析による土器・瓦の主成分元素の定量

馬 淵 久 夫・野 津 憲 治\*

## 1. はじめに

近年、土器や瓦などの粘土製品の産地推定に特定の元素含有量が指標として使われるようになってきていることは周知の事実である。指標元素として何がよいかについては定説はなく、研究者が最も簡便に使用できる手段を使って適当な種類の元素を定量し、適当な元素比に注目して産地による違いを議論するのが普通である。

筆者らは今後この方面の研究を進展させるためには地球化学的考察を伴った議論が必要であることを感じ、そのためには、従来あまり行なわれていない主成分元素の定量法を確立しておくことが先決と考えた。

粘土の主成分元素の分析には“ケイ酸塩岩石の分析”と呼ばれる古典的な湿式法がそのまま適用できるが、これは多大な労力と時間を要するので、多数の試料を処理しなければならない古文化財の研究には不適當である。筆者らは立教大学原子炉研究所の実験用原子炉が随時使用可能なることを考慮に入れて、機器中性子放射化分析法による主成分分析を試みた。この原子炉では照射は研究者自身が行ない、照射時間も研究者がコントロールできる仕組みになっているので、半減期数分の短寿命核種も測定可能である。理論的には、これによりケイ素を除く主成分元素はすべて定量できるはずである。本研究では測定条件の設定と得られるデータの精度の検討に重点を置いた。

## 2. 実 験

### 2.1 装 置 類

(i) 原子炉：立教大学原子力研究所 TRIGA Mark II 原子炉，RSR 孔（熱中性子束  $5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>・s）

(ii) ガンマ線検出装置：Canberra 社製 Ge(Li) 半導体検出器（容量 50 cc），4096 ch. マルチチャンネル波高分析器付き。

### 2.2 試 料

(i) 標準試料：地質調査所の作成した JB-1 (Basalt)<sup>1)</sup> を用いた。

(ii) 測定試料：分析法チェックのための試料として国際地球化学標準試料 USGS-BCR-1 (Basalt)<sup>2)</sup> を用いた。

未知試料として宮城県加美郡色麻村日の出山窯跡群より産出した瓦 (RHNA AE 07 6 窯堆土) を分析した。これはけい光 X 線分析の標準試料として用いるものである。

照射試料の量はいずれも 30~50 mg 程度である。

### 2.3 分析法の原理

放射化分析法の原理は誘起核反応によって生成する放射性核種の量がターゲット（定量しようとする元素）の量に比例することを利用する。すなわち、照射終了時の生成放射能  $A(0)$  (dps) は次のように表わされる。

\* 筑波大学化学系分析センター

$$A(0) = f\sigma N(1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、

- $f$  : 中性子線束 (n/cm<sup>2</sup>・s)
- $\sigma$  : 核反応断面積 (cm<sup>2</sup>)
- $N$  : ターゲット核種の原子数
- $\lambda$  : 生成放射性核種の崩壊定数 (s<sup>-1</sup>)
- $t$  : 照射時間 (s)

である。

通常、未知試料 ( $x$ ) と同じカプセルに標準試料 (std) を入れて、全く同条件で照射するので次式のように放射能比を測ればターゲットの核種の量比が求められる。

$$A_x(0) = f\sigma N_x(1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots(2)$$

$$A_{std}(0) = f\sigma N_{std}(1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots(3)$$

式(2), (3)より、

$$\frac{A_x(0)}{A_{std}(0)} = \frac{N_x}{N_{std}}$$

$$\therefore N_x = \frac{A_x(0)}{A_{std}(0)} N_{std} \dots\dots\dots(4)$$

実際の放射能測定では、一台の測定器を使って同時に  $A_x(0)$  と  $A_{std}(0)$  を測定できないので、時間的に前後して測る。短寿命核種の場合には、その時間差の間に崩壊する分を補正しなければならない。例えば、 $x$  を先に測定し、 $\Delta t$  後に std を測ったとすると、 $e^{-\lambda \Delta t}$  の補正係数を入れる必要がある。

これらすべてを考慮すると式(4)は次のような実用式に書き換えられる。

$$C_x = \frac{A_x(t_1)}{A_{std}(t_2)} \cdot e^{-\lambda(t_2-t_1)} \cdot C_{std} \cdot \frac{W_{std}}{W_x} \dots\dots\dots(5)$$

ここで  $C$  はある成分の含有率 (%),  $t_1$  と  $t_2$  はそれぞれ  $A_x$  と  $A_{std}$  の計測時刻である。放射能の強い場合、計測器は不感時間を補正するように測定時間を自動的に引き延ばす。したがって、測定開始時を代表時刻にすると短寿命核種の場合、崩壊の補正に誤りを生じる。本実験では、計測開始と終了の midpoint をもって代表時とすることにした。放射性核種は計測中にも減衰するので、理論的には midpoint では正しくないが、最短寿命の <sup>28</sup>Al の場合でも 60 秒の計測 (実際には 90~100 秒にもなる) で事実上大きな違いはない。

#### 2.4 中性子照射と測定の時間配分

本測定では半減期が数分の核種から数年のものまでを、時間と労力の点で効率よく測定しようとするものである。そこで照射時間と計測時刻との組み合わせが重要になる。表1に筆者ら

表-1 照射と測定の条件

(i) 5分間照射\*

グループ	測定時間 (計測時)	測定核種	半減期	測定γ線エネルギー (KeV)	ターゲット核種	同位体存在 (%)	熱中性子捕獲断面積 (barn)
A	60秒 (照射終了後) (数分~10分)	<sup>28</sup> Al	2.31m	1,778.7	<sup>27</sup> Al	100	0.235
		<sup>52</sup> V	3.75m	1,434.3	<sup>51</sup> V	99.75	4.9
		<sup>51</sup> Ti	5.79m	320.0	<sup>50</sup> Ti	5.25	0.14
		<sup>48</sup> Ca	8.8m	3,084.4	<sup>48</sup> Ca	0.185	1.1
		<sup>27</sup> Mg	9.46m	1,014.5	<sup>26</sup> Mg	11.29	0.027

## (四) 1時間照射

B	600秒 (2~6時間後)	<sup>56</sup> Mn	2.576 h	846.7	<sup>55</sup> Mn	100	13.3
		<sup>42</sup> K	12.36 h	1,524.7	<sup>41</sup> K	6.77	1.2
		<sup>24</sup> Na	14.96 h	1,368.4 2,754.1	<sup>23</sup> Na	100	0.53
C	600秒 (3日後)	<sup>140</sup> La	40.22 h	487.0	<sup>139</sup> La	99.911	8.9
D	4000秒 (50日後)	<sup>51</sup> Cr	27.8 d	320.1	<sup>50</sup> Cr	4.31	17
		<sup>59</sup> Fe	45.6 d	1,099.3 1,291.3	<sup>58</sup> Fe	0.31	1.1
		<sup>46</sup> Sc	83.9 d	889.3 1,120.5	<sup>45</sup> Sc	100	23
		<sup>60</sup> Co	5.263 y	1,173.2 1,332.5	<sup>59</sup> Co	100	37

\* <sup>28</sup>Alなどの測定の関係上、同時に照射できるのは4~5試料である。

が実際に使ったスキームを示すが、原子炉や測定装置の都合で必ずしもこの通りの操作が可能とは限らない。グループAを除いては、時間の条件を厳格に守る必要はない。

## 3. 結果と考察

## 3.1 BCRの定量

JB-1を標準試料として式(5)から得られたBCRの元素組成定量値を表2, 3に示す。

表-2 Aグループ測定結果 (JB-1: 52.45 mg, BCR: 50.95 mg 使用)

成分(測定核種)	BCR		JB-1 文献値
	本実験	文献値	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <sup>28</sup> Al)	11.4±0.2%	13.61%	14.53%
V ( <sup>52</sup> V)	350±10 ppm	399 ppm	211 ppm
TiO <sub>2</sub> ( <sup>51</sup> Ti)	2.09±0.08%	2.20%	1.34%
CaO ( <sup>49</sup> Ca)	5.2±0.4%	6.92%	9.24%
MgO ( <sup>27</sup> Mg)	3.4±0.4%	3.46%	7.74%

表-3 B, C, Dグループ測定結果 (JB-1: 49.52 mg, BCR: 39.40 mg 使用)\*

成分(測定核種)	BCR		JB-1 文献値
	本実験	文献値	
MnO ( <sup>56</sup> Mn)	0.184±0.005%	0.18%	0.16%
K <sub>2</sub> O ( <sup>42</sup> K)	2.2±0.3%	1.70%	1.42%
Na <sub>2</sub> O ( <sup>24</sup> Na)	3.30±0.08%	3.27%	2.79%
La ( <sup>140</sup> La)	38±8 ppm	26 ppm	36 ppm
Cr ( <sup>51</sup> Cr)	90±140 ppm	17.6 ppm	417 ppm
Fe** ( <sup>59</sup> Fe)	9.6±1.0%	9.37%	6.32%
Sc ( <sup>46</sup> Sc)	34.0±1.5 ppm	33 ppm	26 ppm
Co ( <sup>60</sup> Co)	36±6 ppm	38 ppm	39 ppm

\* 本実験ではAグループと異なる試料を使ったが、Aグループ測定後同一試料を再照射してもよい。

\*\* 全ての酸化数の鉄をFeとして考えたときの値。

文献値と比較して見た場合、全体は約20%以内の誤差で一致している。最も食い違いの大きいのはAグループのAl, V, CaとB, CグループのK, Laである。これから考えると、短寿命核種の場合の崩壊の補正や測定時間の補正が誤差の原因になると思われるが、それらの問題点を元素ごとに考察してみよう。

## (i) Aグループの元素

このグループに食い違いが大きい原因として次の2点が考えられる。第1は時間測定の誤差、第2は機器の数え落とし補正の不正確さである。どちらが真の原因かを推定するためには表4の計算を試みた。この表を見てまず気がつくことは、すべての実験値が文献値より小さい方へ偏っていることである。この測定においてはまずBCRを計測し、4分7秒後に標準試料JB-1を測っている。仮り

表-4 Aグループ元素定量値の偏差

成分	BCR			測定放射能		
	実験値 (A)	文献値 (B)	偏差係数 (A/B)	核種	半減期 (m)	$\gamma$ 線エネルギー (KeV)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4%	13.61%	0.84	<sup>28</sup> Al	2.31	1,778.7
V	350 ppm	399 ppm	0.88	<sup>52</sup> V	3.75	1,434.3
TiO <sub>2</sub>	2.09%	2.20%	0.95	<sup>51</sup> Ti	5.79	320.0
CaO	5.2%	6.92%	0.75	<sup>49</sup> Ca	8.8	3,084.4
MgO	3.4%	3.46%	0.98	<sup>27</sup> Mg	9.46	1,014.5

にこの時間測定に誤差があったとして、どの程度あれば表4のような結果を生じるかを計算してみると、最も時間誤差に鋭敏な最短寿命の<sup>28</sup>Alにおいても35秒は必要である。4～5分程度の測定に35秒の誤差が介入するとは考え難い。また、35秒の補正を加えたとしても、<sup>49</sup>Caの食い違いはなお大きい。故に前者の可能性は小さい。

第2の可能性を考えてみる。表4の偏差係数を見て気がつくのは、測定 $\gamma$ 線のエネルギーが大きいほど文献値の食い違いが大きいこと、つまり機器は高エネルギーになるほど補正が不正確になるということである。本測定ではBCRは平均38%、JB-1は平均25%の数え落しで測った。波高分析器の補正は全計数の平均なエネルギーの $\gamma$ 線に対する数え落しを補正するように測定時間を延長する。一方、不感時間はパルスが高いほど大きくなるのは当然なので、高エネルギー $\gamma$ 線ほど数え落しが多くなるであろう。したがって全計数の平均エネルギーより高い側では補正不足、低い側では補正過多になると思われる。本実験のデータから計算してみると、波高分析器の補正に対する平均 $\gamma$ 線エネルギーは約700 KeVとなる。このエネルギーに近い<sup>51</sup>Tiや<sup>27</sup>Mgの実験値がほぼ文献値に一致し、<sup>52</sup>V、<sup>28</sup>Al、<sup>49</sup>Caが順次大きく補正不足を示しているのは上記の考えを裏付けている。勿論、本実験はJB-1とBCRの相対測定であるから、両者が同じ数え落し率であれば補正不足は打ち消し合う。JB-1 25%に対しBCRが38%と大きいので、BCRの高エネルギー $\gamma$ 線が相対的に補正不足となるのであろう。

ここに述べた数え落しの問題は筆者の推察であるが、もし本当だとすると短寿命測定の場合には非常に重要である。既知試料を使って表4のような偏差係数をいくつかの数え落し率に対して求めておき、補正する必要がある。この問題は実験的に確かめる必要がある。

#### (ii) カリウムとランタン

この2元素は文献値より高めの値が出ている。しかし、統計誤差の2倍(2 $\sigma$ )の中には入るので、単なる計数のばらつきと考えられる。

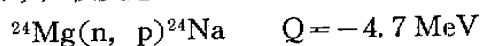
#### (iii) クロム

実験値の誤差が非常に大きいのは、BCRのクロム含有量が小さ過ぎて十分な計数値が得られなかったからである。有意な数値を得るためには、少なくとも10倍の中性を照射する必要がある。

#### (iv) 妨害核反応

本実験で測定した放射性核種のうち<sup>24</sup>Na、<sup>28</sup>Al、<sup>56</sup>MnはそれぞれMg、Si、Feターゲットにして速中性子によっても生成するので、妨害の可能性を調べておく必要がある。

まず、核反応とQ値は次のようになる。





実験に使用した原子炉の実験口 RSR の中性子束は、熱中性子束  $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  に対して速中性子束は  $4.7 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  である。この速中性子束は Ni ワイヤーの放射化により測定したもので、1 MeV 以下の中性子も含んでいる。核分裂中性子の平均エネルギーが約 2 MeV であることを考えると、上記 3 種の核反応を起こすのに有効な中性子束は  $4.7 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  よりも数桁低いものになると思われる。

この質量数範囲での n, p 反応の断面積は最も起り易いエネルギー（しきいのエネルギーより 2~3 MeV 高いところ）で 1~10 mb 程度である。

以上の中性子束、断面積、ターゲット核種の存在量から計算すると、上の 3 反応はいずれも n,  $\gamma$  反応の 0.1% 以下の寄与しかないことがわかった。

#### (v) ケイ素

ケイ素を直接定量するには(iv)で述べた n, p 反応を使うしかないが、このためには速中性子が必要であるし、 ${}^{27}\text{Al}(n, \gamma)$  からの生成物と区別しなければならないので厄介である。そこで便宜的に差として求めることを提案したい。

岩石や粘土の主成分のうち本実験で求められないのはケイ素のほかに  $\text{H}_2\text{O}(+)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(-)$  および  $\text{P}_2\text{O}_5$  である。 $\text{P}_2\text{O}_5$  は通常の粘土には含まれていないので、 $\text{H}_2\text{O}$  の全量を灼熱減量と

表-5 標準瓦の化学組成

主 成 分 (%)	
SiO <sub>2</sub>	(66.9)*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.09 ± 0.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	7.07 ± 0.53
MgO	1.89 ± 0.48
CaO	1.32 ± 0.14
Na <sub>2</sub> O	1.57 ± 0.01
K <sub>2</sub> O	1.42 ± 0.13
TiO <sub>2</sub>	0.54 ± 0.13
MnO	0.0782 ± 0.0002
H <sub>2</sub> O***	2.1
微 量 成 分 (ppm)	
Sc	15.4 ± 0.5
V	112 ± 11
Cr	1 ± 36
Co	8.9 ± 1.9
La	20.1 ± 4.9

\* 差し引きによる推定値。

\*\* Fe 全量を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として表わした値。

\*\*\* 灼熱減量

して求めれば、実験で得られた全成分の和を 100% より差し引くことにより、SiO<sub>2</sub> の概算値が得られるはずである。ただ、鉄は FeO と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に分配されているので、放射化分析で得られる Fe 全量だけでは計算できない。しかし、實際上このような概算では細かくわかってあまり意味ないので、Fe 全部を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として計算しても大差がない。因みに、5% の Fe を FeO としたときと、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> としたときとの差は 0.7% である。

いま述べた方法で、BCR の実験値から SiO<sub>2</sub> を求めてみると (H<sub>2</sub>O は 1.57% という文献値を用いる)、56.9% となる。文献値は SiO<sub>2</sub> 54.50% なので、数値の 4.4% の誤差である。放射化分析では 5% の誤差は常に伴うものと考えてよいから、この差し引き法によっても直接 Si を放射化すると大差ないデータが得られることになる。なお、本例の場合には(i)に述べた A グループ元素の補正をしない値を使ったので、もし補正すればさらに一致した値が得られるのは明らかである。

### 3.2 標準瓦の定量

前項までに確立された方法を用いて日の出山窯跡群より産出した瓦を分析し、表 5 のような結果が得られた。この瓦試料はけい光 X 線分析の際の標準試料として用いるもので、マトリックス効果が問題になるときにはこの分析値が大いに役立つと思われる。典型的なモンモリロナイト系粘土の化学組成である。

## 文 献

- 1) A. Ando, H. Kurasawa, T. Ohmori and E. Takeda: "1974 Compilation of Data on the GSJ Geochemical Reference Samples JG-1 Granodiorite and JB-1 Basalt", *Geochemical Journal* **8**, 175~192 (1974).
- 2) F. J. Flanagan: "1972 Values for International Geochemical Reference Samples", *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1189~1200 (1973).

## Neutron Activation Analysis of Earthenwares and Roofing Tiles

Hisao MABUCHI and Kenji NOTSU

Eight major elements and several minor elements in the artifacts made of clay can possibly be determined by instrumental neutron activation analysis using a thermal neutron flux  $10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>·s, if the time of irradiation and that of radioactivity measurement are reasonably chosen. The authors have established a set of irradiation and measurement condition as follows and checked the procedure by analyzing two geochemical reference samples JB-1 and BCR.

Group A: irradiation 5 min., measurement as soon as possible.

Group B: irradiation 1 hr., measurement after 2~6 hrs' cooling.

Group C: irradiation 1 hr., measurement after 3 days' cooling.

Group D: irradiation 1 hr., measurement after 50 days' cooling.

The followings are the nuclides included in each group.

Group A: <sup>28</sup>Al, <sup>52</sup>V, <sup>51</sup>Ti, <sup>49</sup>Ca and <sup>27</sup>Mg.

Group B: <sup>56</sup>Mn, <sup>42</sup>K, <sup>24</sup>Na.

Group C: <sup>140</sup>La.

Group D: <sup>51</sup>Cr, <sup>59</sup>Fe, <sup>46</sup>Sc and <sup>60</sup>Co.

The result of two reference samples are in good agreement with each other. As an example an ancient roofing tile was analyzed by this method.