

(U-Th)/He法のための高温加圧酸分解による ジルコンの完全溶解の試み

福田将真*・鏡味沙耶*

An experiment of complete dissolution of zircon crystals by high-temperature
and pressure acid digestion for the (U-Th)/He method

Shoma Fukuda* and Saya Kagami*

* 日本原子力研究開発機構 Japan Atomic Energy Agency

はじめに

ジルコン ($ZrSiO_4$) は堆積岩や火成岩、変成岩に至るまで多様な岩石から産出するウラン含有鉱物であり、複数の年代測定法の対象鉱物として利用される。近年では、閉鎖温度が低い部類 ($< 300^\circ C$) の熱年代法として、フィッション・トラック法や(U-Th)/He法 (以降, He法) にも利用されており、世界中の幅広い地域において地球科学的現象の推定に用いられる (例えば, Ault et al., 2019)。多様な地質体から産する背景として、ジルコンは物理的・化学的に強固な性質が挙げられる。これは、天然環境下において、風化や変質による影響を受けにくいといった保存性に優れた性質である。一方、このような化学的な耐性を持つジルコンの実験室内での溶解は容易でない。

東濃地科学センターにおけるHe年代分析は、粒子の選別からAlphachron (ASI社製) を用いたHeガスの測定まではルーティン化されている (菅野ほか, 2021)。ただし、U・Th濃度の定量のために、先述のような性質を持つジルコンの溶液化は容易でない。従来は、高周波加熱加圧分解装置を用いた溶解法と、アルカリ溶剤のメタホウ酸リチウム ($LiBO_2$) を使用してガラス化したのちに熔融する2つの手法が試みられた (山田・國分, 2012)。前者では、古いジルコンについては溶解に成功したものの、放射線損傷を回復させたアニーリング済みのジルコンの溶解には失敗している。後者については、アルカリ融剤によ

るICP-MSの汚染が懸念されたが、Li濃度はブランクレベルであり、高い再現性と安定した回収率を実現している。ただし、分解作業を跨いだでの回収率や、U・Th濃度のブランクレベルは未検証であるため、実用段階に至っているとは言い難い。世界的には、高温高圧酸分解容器を用いた湿式分析が採用されている (例えば, Evans et al., 2005; Gautheron et al., 2021) が、導入コストなどの課題により、東濃地科学センターにおいてはこれまで検討例がなかった。近年、東濃地科学センターにParr社製の高温加圧酸分解容器 (Model 4748) (図1) が導入されたため、東濃地科学センターにおける分析環境下での知見の蓄積を試みる。

試料・手法

本研究では、高温加圧酸分解容器を用いたフッ酸によるジルコンの完全分解を試みた。試料はカンボジア産の巨晶ジルコン (粒径1~数 cm) を使用した。分解の前に、放射線損傷を回復させるため、白金坩堝に入れて電気炉で $900^\circ C \cdot 48$ 時間の条件で加熱してアニーリングさせ、ステンレス乳鉢を用いて粉碎して粒子片を得た。そのうち、最大の長径が(a) 700~800 μm 程度、(b) 300~400 μm 、(c) 200~300 μm 程度の3種類のグループに分け、それぞれ2粒子片ずつ精選した (図2)。その後、各粒子片を1つずつ29 Mのフッ酸に浸漬させ、酸分解容器に封入して $220^\circ C$ で70時間加熱して溶液化した。その後、フッ酸溶媒の試料溶液を

ホットプレート上で乾固したのちに塩酸に溶解させ、Zrの沈殿を防ぐためにすぐにICP-MS (Agilent 7700x) に導入して測定を行った。完全に分解されたことを確認するため、XSTC-8標準溶液 (SPEX製) を用いた検量線法に基づき、Zr濃度を測定した。また、実験過程におけるブランク測定も同様に行った。

結果・考察

ジルコンの湿式分析の前に、Zr濃度の測定のため、XSTC-8標準溶液をホットプレート上で蒸発乾固させて、0.5MのHCl溶媒に調製した。この時、8種類の希釈率 (50 ppb, 10 ppb, 5 ppb, 1 ppb, 0.5 ppb, 0.1 ppb, 0.01 ppb, blank) となるように調整し、希釈溶液を基に検量線を計算した (図3)。

結果として、グループ(a)の粒子では、理論値に近いZr濃度 (49-59 wt%) が得られ、今回の条件下でジルコンは完全に分解されたと考えられる。一方で、グループ(b)では、実験の過程でジルコンを1粒子紛失しており、もう一方の分析データは5.3 wt%と一桁低い値になった。また、グループ(c)では、ほとんどZrが検出されず (どちらも0.0012 wt%)、回収率が低いデータとなった。したがって、分解における操作過程を見直す必要がある。また、ブランク測定用のバイアルからもZrが検出されており、酸分解中の分解容器中で試料の溶液と混在した可能性があるが、原因の究明が課題である。

今後はクリーンブースでの作業や分析器具の選定を含めた分解過程の作業手順についても再検討し、ブランクレベルの低減を図る。また、He年代測定で実施する親核種 (U・Th・Sm) 濃度の測定は同位体希釈法が一般的であるが、国内ではU・Thスパイクの使用が困難であるため、同位体スパイクを使用しない親核種濃度の測定法が求められる。今後は検量線法による測

定を検討する予定である。これにより、当センターでのHe法におけるジルコンの湿式分析の技術整備を目指す。

謝辞

東京大学の浅沼尚博士には本研究に使用したジルコンを提供いただいた。本報告は平成31年度放射性廃棄物共通技術調査等事業 (放射性廃棄物に係る重要な基礎的技術に関する研究調査の支援等に関する業務) (国庫債務負担行為に係るもの) の成果の一部である。

引用文献

- Ault, A.K. et al. (2019): Innovations in (U-Th)/He, Fission Track, and Trapped Charge Thermochronometry with Applications to Earthquakes, Weathering, Surface-Mantle Connections, and the Growth and Decay of Mountains: *Tectonics*, 38, 3705-3739.
- Evans, N.J. et al. (2005): Determination of Uranium and Thorium in Zircon, Apatite, and Fluorite: Application to Laser (U-Th)/He Thermochronology: *Jour. Amer. Chem.*, 60, 1159-1165.
- Gautheron, C. et al. (2021): Technical note: apatite and zircon (U-Th)/He analysis using quadrupole and magnetic sector mass spectrometry: *Geochron.* 3, 351-370.
- 菅野瑞穂ほか(2021): 東濃地科学センターにおける鉍物試料の(U-Th)/He年代測定 (He測定編), JAEA-Testing 2020-010, 1-38.
- 山田国見・國分陽子 (2012): ジルコン(U-Th)/He法におけるジルコン分解と脱塩処理, *FTNL* 25, 54-55.



図1. 高温高圧酸分解容器の一式 (Model 4748: Parr社製). 白色のテフロンビーカーの中に、ジルコンをフッ酸に浸漬させた蓋付マイクロバイアルを入れ、金属製のジャケットで密閉して電気炉で加熱する.

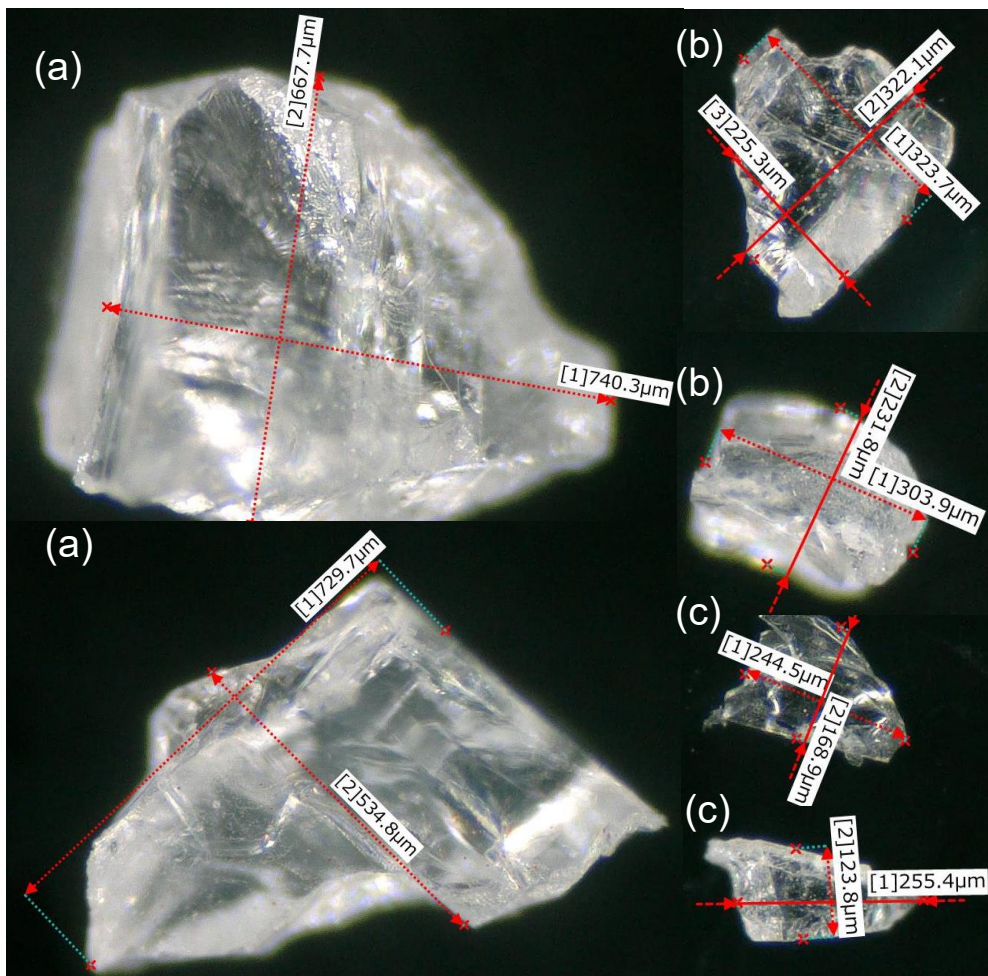


図2. 本分析に用いたアニーリング済みのジルコン粒子片.

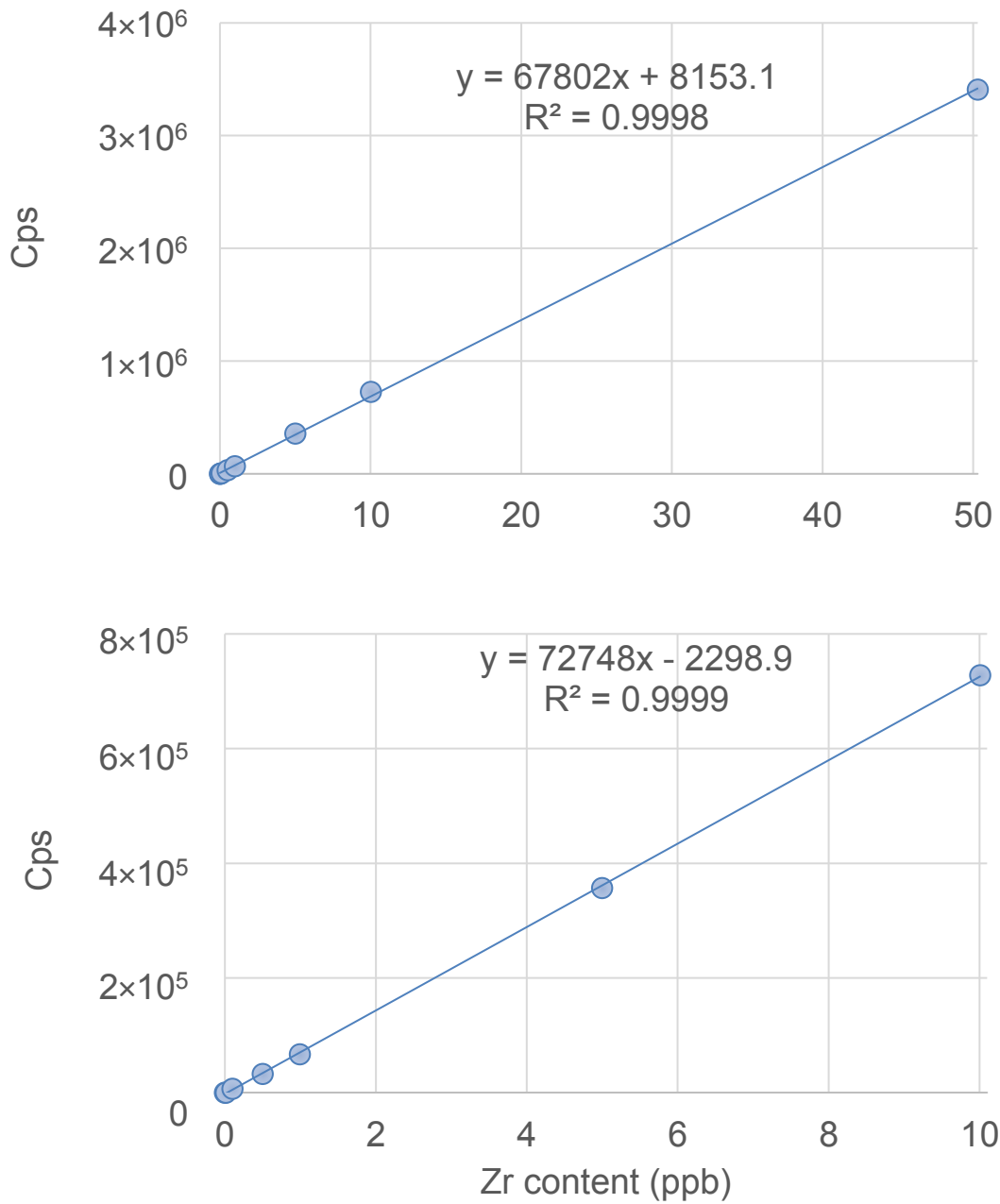


図3. XSTC-8標準溶液に基づく検量線. 下のグラフは, 50 ppbを除いて計算した場合. 本分析では, 分析溶液のZr濃度が10 ppb以下になるように希釈したため, 下の検量線を用いてZr濃度を計算した.