

ジルコンのメタミクト化：ラマン分光法と FT 法による研究
 荒武康治*・長谷部徳子**・奥野正幸*

Metamictization of zircon:
 Study by Raman spectroscopy and fission track methods
 Koji Aratake*, Noriko Hasebe**, and Masayuki Okuno*

* 金沢大学理学部地球学教室, Dept. Earth Sciences, Kanazawa Univ.

** 金沢大学自然計測応用研究センター, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ.

はじめに

ジルコンは化学組成が $ZrSiO_4$ であり, 様々な火成岩・堆積岩・鉱物中に一般的に含まれる付属鉱物である. その結晶形は正方晶系であり, SiO_4 四面体と ZrO_8 十二面体から成る. この構造中の Zr^{4+} のサイトは他の微量元素により置き換えられることがある. 放射性元素に置き換えられた場合, これらの壊変はジルコンの結晶構造に損傷を与え, 損傷の程度が著しくなると非結晶質のメタミクト状態に達する (Ewing et al., 2003 ;

Meldrum et al. 1998). 蓄積された放射線損傷は, その鉱物の物性を変化させ年代測定を可能にする重要な情報である.

研究手法としては粉末X線法や赤外分光法等が主流であったが, 1970年代に入ってラマン分光光度計を用いてメタミクト化の程度を見積もる研究が行われ始めた. Nasdala et al. (1995) はジルコンの放射線損傷の程度を数値化することを試み, メタミクト化状態に特徴的な 1000cm^{-1} 付近の ν_3SiO_4 伸縮伸長ラマンバンドの半値幅 (以下 FWHM) を用い, 放射性元素の濃度と年代から計算した α 線量と, メタミクト化の指標である FWHM が直線にのることを示した (図1). その際 Nasdala et al. (1995) は年代値として U-Pb 法によって求めた値を用いた. しかし, U-Pb 法は U と Pb に関して閉鎖系になって以後経過した時間を見積もっており, 放射性損傷の蓄積期間と一致しない場合もあり得る.

ラマン分光特性に影響を与える放射線損傷としては α トラック (α 線による損傷 + α 反跳による損傷) が考えられる. 同じく結晶中の傷である ^{238}U の自発核分裂によるフィッション・トラック (以下 FT) は熱を加えるとアニーリングされるため, α トラックも同様の熱安定性を示す可能性がある. このことは, Nasdala et al. (2001) でも Mulcahy Lake 斑レイ岩からのジルコン試料では, U-Pb 法より FT 法の年代値を用いた方が α 線量を正しく見積もれたことから示される. ま

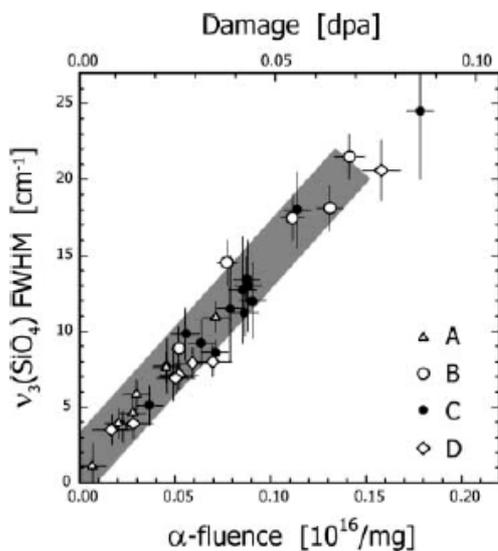


図1. Nasdala et al. (2001) の検量線. 4種類の異なるジルコン試料の FWHM と α 線量との関係. 正の相関が見られる.

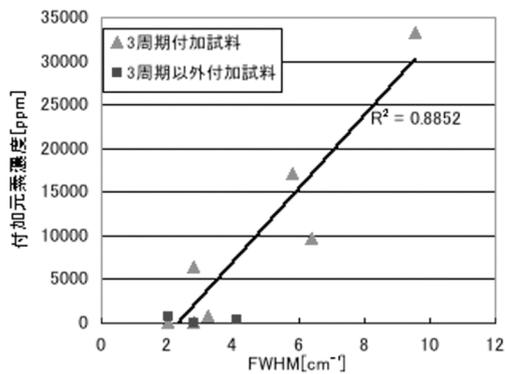


図2. 付加元素の濃度と FWHM. 付加された 3 周期の元素の濃度と FWHM との関係は正の相関が見られる.

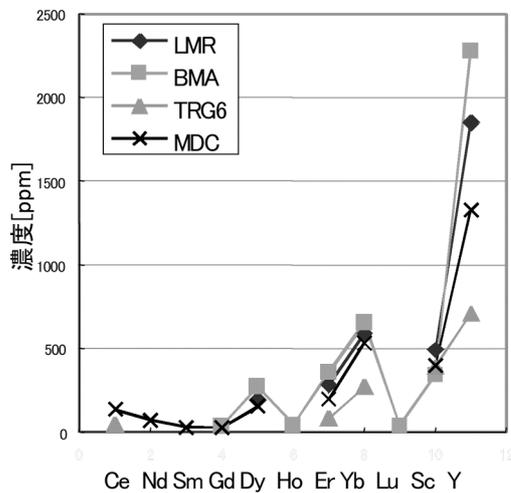


図3. 天然ジルコンの LA-ICP-MS 結果. 横軸が検出できた元素の種類, 縦軸がその濃度である.

た検量線に利用される FWHM が $\nu_3\text{SiO}_4$ 伸縮伸長ラマンバンドを利用したものであることを考慮すると化学組成の違いがラマンスペクトルに影響を与える可能性も否めない. 以上の理由から本研究ではラマンスペクトルが何によって変化するかを明らかにするために①微量元素を付加したジルコン試料がラマンスペクトルにどのような影響を与えるかの議論②FT 年代から求めた α 線量の見積もりが可能な試料を用いた検量線の評価③天然試料に中性子を照射して強制的に作った FT が

FWHM にどのような影響を与えるかに関する議論を行った.

試料と実験

本実験では合成ジルコンと天然ジルコンを用いた.

合成ジルコンは Lu, Ce, Nd, Ho, B, Co, Ba, Sr, As, Yb, Mn, Sc, U の微量元素を 1 試料につき 1 元素強制的に付加した 13 試料を九州大学名誉教授進野勇氏より提供いただいた. 付加元素の濃度を LA-ICP-MS で分析しメタミクト化との関係を調べた.

天然ジルコンは年代の異なる FT 標準年代試料 (TRG・BM4・MDC・LMR) を用いた. ラマン分光光度計を用いてそれぞれの試料の FWHM を測定し, α 線量との関係を調べた. α 線量は LA-ICP-MS で求めた ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の濃度及び年代値により計算した. TRG については通常試料 (TRG6) の他に中性子を照射して FT による損傷を与えた試料 (TRG1-5, 1-3 は京都大学原子炉実験所で TC-Pn 照射施設を用いて 20 時間, 4-5 は Hyd 照射施設を使用して 1 時間照射した) を用意した. そのうちの一つはさらに 1000°C で 2 時間加熱して FT 損傷を修復させた (TRG3).

結果・考察

LA-ICP-MS 元素分析の結果, 3 周期の元素が高濃度で合成ジルコンに付加していたが, 他の周期の元素は Zr に入りにくく, 濃度が低かった. 3 周期微量元素濃度と FWHM との関係をグラフにすると, 図 2 のように正の相関を示した. この結果より合成ジルコンの FWHM は主に付加された第 3 周期の微量元素の濃度に影響を受けることが分かった. しかし天然ジルコンの LA-ICP-MS 分析結果 (図 3) によると, 含まれる微量元素は数百 ppm 以内であることが多く, 微量元素の影響は小さいと考えられる.

天然ジルコンの LA-ICP-MS 元素分析の結果より U-Pb 年代を出すと, ほぼ FT 標準年代に近

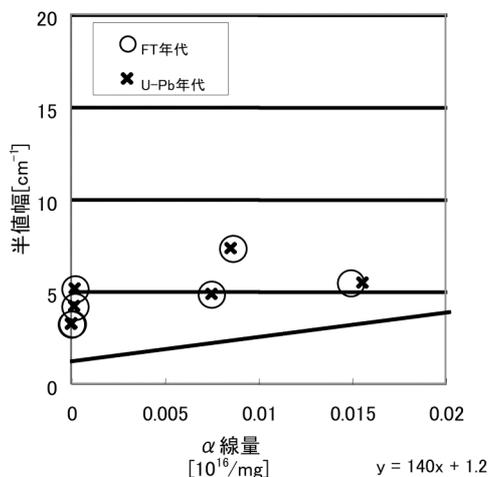


図4. FT年代とU-Pb年代それぞれの年代値を用いて計算した α 線量とFWHMの関係. どちらの年代値を用いても, 直線で示したNasdala et al.の検量線近くにプロットされることがわかる.

表1. FT年代とU-Pb年代. FT年代は推奨年代

	FWHM	ラマンシフト
TRG6	3.3	1007.9
TRG1・2	3.6	1007.5
TRG4・5	4.3	1007.8
TRG3	3.6	1007.9

い値を示した. これらの年代値を用いて α 線量を計算してFWHMとの関係を示したものが図4である. どちらの年代値を用いても検量線に近い場所にプロットされ, α 線量の増加とともにFWHMも増加することは確かめることができた. 表1では, TRGのFWHMを示している. どの試料もFWHMの値は同様であり, FTがFWHMに与える影響は小さい可能性が高い.

まとめ

合成ジルコンのラマンスペクトルの半値幅に影響を与えるのは付加された3周期の元素の濃度である可能性が高い.

天然ジルコンでは微量元素含有量のオーダーを考えるとFWHMに与える影響は小さい.

FT標準年代試料でFT・U-Pb年代値を用いてプロットすると検量線に近いところにプロットできる.

FTがFWHMに与える影響は小さい可能性が高い.

謝辞

ラマン分光分析は, 若狭湾エネルギー研究センターおよび, 北陸先端科学技術大学院大学小矢野研究室で行った. またLA-ICP-MS分析は金沢大学荒井研究室で行った. 本研究には科学研究費補助金(課題番号17654095)を利用した.

引用文献

- Ewing, et al., 2003, Radiation effects in zircon, Rev. Mineral. Geochem. 53:
 Meldrum et al., 1998. Radiation damage in zircon and monazite. GCA,62: 2509-2520.
 Nasdala, et al., 1995, The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. Eur. J. Mineral, 7: 471-418.
 Nasdala, et al., 2001, Metamictization of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage, Contrib Mineral Petrol, 141: 125-144.