

研究ノート

ベトナム産漂砂鉍床ジルコンのアルファトラック・マッピング - LA-ICPMS-FT年代測定の標準ジルコン試料を求めて - 岩野英樹*・檀原 徹*

Alpha-track mapping of zircon megacrysts from the placer deposit in Vietnam - Seeking zircon standards for LA-ICPMS-FT dating - Hideki Iwano* and Tohru Danhara*

*株式会社京都フィッション・トラック, Kyoto Fission-Track Co., Ltd.

Abstract

Alpha-particle tracks originated from U and Th were recorded on CR-39 detectors for eight zircon megacrysts from the placer deposit in Vietnam as a simple way of uranium mapping. Zircon megacrysts which are 8-12mm long were prepared, cut in two or three slices and kept in close contact with the CR-39 detectors for one year. The alpha track mapping images showed that some crystals have homogeneous track distribution and others have strong zonal structures or both presences within a crystal. Fission track ages and uranium contents were determined to be ~ 0.9Ma and 30-130 ppm, respectively for the selected five crystals. Some of zircon megacrysts are candidates of standard material for uranium content determination in fission track dating combined with laser ablation ICPMS.

Key words: alpha-track mapping, zircon standard, megacryst, Vietnam, fission-track dating, LA-ICPMS

はじめに

レーザーアブレーション(LA)と誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)を組み合わせた方法(LA-ICPMS)は局所の微量成分分析に優れ、フィッション・トラック(FT)年代測定法のウラン濃度測定にもLA-ICPMSの導入が始まった(Kimura et al., 2000; Kosler and Sylvester, 2003; Hasebe et al., 2004)。この方法により原子炉に依存しないFT年代測定系が構築でき、その結果、1)放射性同位元素(RI)規制を受けない、2)速中性子によって生じた²³²Th等の誘導FTの影響を受けない、3)ウラン濃度の高精度測定が可能になる、といった点が改良される(檀原, 2001)。

ICPMS分析を含むすべてのスペクトル分析法において確度の高い分析を行うためには、正確な裏付けのある標準試料(スタンダード)が必要である。通常はNISTが提供する合成ガラス標準物質のSRM610(元素濃度約500ppm)とSRM612

(元素濃度約50ppm)が広く利用される。しかしスペクトル分析法の測定確度を低下させる問題点の1つとして、測定対象がガラス以外の物質であることから生じるいわゆるマトリクス効果がある。これは標準物質と測定試料間の密度や主成分元素組成が大きく異なることによって生ずるもので、レーザーアブレーション過程で起こる質量分別(元素の揮発性の違い)と、質量分析装置の中で起こる質量分別作用が相乗したものと考えられるが、その原因は未だにすべて解明されているわけではない。

最も単純なマトリクス効果の回避方法は、対象と同一のマトリクスをもつ標準試料を作ることである。つまりジルコンを分析する際には標準ジルコン試料を、アパタイトの時には標準アパタイト試料を用意することで、理想的な相対測定を行うことができる。この時標準試料の条件として、1)大型であること、2)元素が均質に分布しているこ

Table 1. A list of samples for alpha-track mapping.

Megacryst no.	No. of slices	Length (mm)	CD-39 detection time(days)	Alpha-track distribution	FT age* (Ma)	SHRIMP U-Pb age** (Ma)
VNZ-1	1	8	255	inhomogeneous	0.92±0.16	0.73±0.06
VNZ-2	1	10	255	homogeneous	0.56±0.12	
VNZ-3	1	10	255	homogeneous	0.94±0.27	0.86±0.16
VNZ-4	2	12	365.7	strongly zoning		
VNZ-5	3	12	365.7	homogeneous + weakly zoning	0.85±0.05	
VNZ-6	3	12	365.7	strongly zoning	0.81±0.06	
VNZ-7	3	11	365.7	weakly zoning		
VNZ-8	3	10	365.7	strongly zoning		

* , This study; **, preliminarily determined by Dr. K. Tani.

と、3)入手しやすいことが重要で、できれば4)地質背景が明確であることが望ましい。

著者らはここ10年以上にわたりLA-ICPMS-FT年代測定用の標準ジルコン試料を探す努力をしている。その中で、大型ジルコン結晶として入手しやすいベトナム産漂砂鉱床ジルコンについて標準試料の可能性を検討した。ウラン濃度分布の均質性を確かめる1つの方法として、今回アルファトラック・マッピングを行った。アルファトラック・マッピングはアルファ放射核種 (U, Th, Smなど) の分布を反映するが、およそのウラン分布を知る非破壊かつ簡便な方法と考えられる。またフィッシュン・トラック年代測定も行ったのであわせて報告する。

試料

実験にはベトナム産漂砂鉱床ジルコンの大型結晶8個を用いた(Table 1)。VNZ-1~3の3試料は広島大学の高橋嘉夫氏から研究用試料として提供されたもので、薄く切断されたジルコンである。この3試料は日本地科学社から販売された鉱物標

本である。VNZ-4~8の5試料は新たに日本地科学社から購入したもので、これらの産出地はベトナムホーチミン市東方にあるハムタン地区に発達する鉱床である (北川氏私信)。ジルコンの長径は8~12mmで、色調はアズキ色を呈し、透明感がある。VNZ-1~3はスライスされた一断面を露出させてエポキシ樹脂に包埋した。VNZ-4~8は全体をエポキシ樹脂に埋め込んで固定した後、2~3枚のスライスに切断した(Fig.1)。したがってVNZ-1,2,3の切断表面はそれぞれ1面のみで、半切したVNZ-4は断面が2面、3枚に切断したVNZ5~8の断面はそれぞれ4面露出している。

実験

アルファトラック・マッピングの手順をFig.2に示す。ジルコンマウントの切断面にアルファトラック検出用のCR-39ディテクター(BARYOTRACK®)を貼り合わせ、大型のクリップで密着させた。ジルコン切断面が両側に露出したマウントは2枚のCR-39板で挟んだ。これらを冷蔵庫に入れ、255~365.7日間保持した。その後CR-39板を剥し、30%KOH溶液(90°C)で40分間エッチングした。

VNZ-1,2,3,5,6の5試料は結晶の一部を割り、フィッシュン・トラック年代測定に供した。ジルコンの破片をPFAシートに埋め込んだ後、ダイヤモンドペーストで研磨し、結晶内部面をKOH+NaOH共融液(225°C)で40~60時間エッチングした。VNZ-1,2,3は白雲母ディテクターを貼り付け立教炉で15分間熱中性子を照射した。VNZ-5,6はDAPディテクターを貼り付け日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所JRR-3号炉で20秒間照射した。白雲母およびDAPディテク



Fig. 1. A zircon megacryst sample cut in three slices.

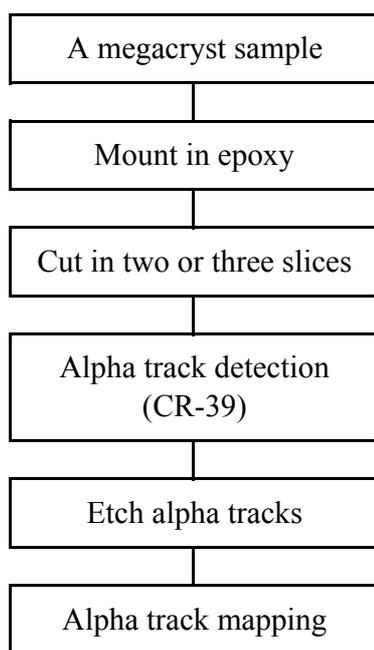


Fig. 2. Flow of experimental procedures for alpha track mapping.

ターのエッチング条件、フィッション・トラック計数条件、ゼータ較正は岩野・檀原(1997)およびDanhara and Iwano (2009)に準拠した。またウラン濃度は、岩野ほか (2000) に従い、熱中性子線量と誘導トラック密度から推定した。

結果

アルファトラック・マッピング

アルファトラック・マッピング像をFig.3に示す。CR-39ディテクターの貼り付け期間が255日間の3試料 (VNZ-1,2,3) はトラック密度がやや低く、アルファトラック分布の均一性や累帯構造の有無が不鮮明だった。一方、CR-39板を365.7日間貼り付けた5試料(VNZ-4~8)は適当なアルファトラック密度が得られ、結晶の輪郭や内部の累帯構造が明確に見えた。VNZ-1,2,3で十分なトラック密度が得られなかった原因としては、ディテクターの貼り付け期間が短かっただけでなく、ウラン濃度が低かったこと(Table 2)も考えられる。

VNZ-1はアルファトラック密度に粗密があり、その差が大きいように見える。VNZ-2,3は比較的アルファトラック密度差が小さく、またアルファトラック分布の均一な領域が広い。VNZ-4は比較的高いアルファトラック密度をもち、また明瞭な累帯構造をもつ。VNZ-5は8試料の中で最も高

いアルファトラック密度をもち、結晶断面積の約1/2の領域に均一なアルファトラック分布が観察され、残りの領域は弱い累帯構造を示す。VNZ-6はアルファトラック密度の高低差が大きく、明瞭な累帯構造が見える。VNZ-7は全体的にアルファトラック密度が低く、弱い累帯構造がある。VNZ-8はアルファトラック密度差が大きく、強い累帯構造が見られるが、最も外側にアルファトラック分布の均一な領域もある。

年代とウラン濃度

VNZ-1,2,3,5,6について行った年代測定の結果をTable 2に示す。5試料すべて自発核分裂飛跡密度は 10^4cm^{-2} オーダーで、年代(中央値)は0.6Ma~0.9Maとなり第四紀を示した。ウラン濃度は最大で約130ppm、最小で約30ppmとなり、一般的なジルコンのウラン濃度よりやや低い値を示した。

まとめと課題

100ppm前後のウラン濃度をもつジルコンについてCR-39ディテクターを約1年間密着させることによって、適当なアルファトラック密度が得られ、アルファトラック・マッピング像を得ることが出来た。またこの像から見て、ベトナム産漂砂鉍床ジルコンの中にはウラン濃度分布が比較的均一なものが存在することや、累帯構造がみられる粒子でも部分的には均一なウラン濃度分布域が存在することがわかった。すなわちウラン濃度の均一な領域だけを切り取ることで標準ジルコン試料として利用できる可能性がある。今後フィッション・トラック法や溶液ICPMS分析、LA-ICPMS分析などによるウラン濃度の定量化を行い、単結晶標準ジルコン試料を確立する準備を進めていきたい。

最後に、ベトナム中南部の海岸には漂砂鉍床としてジルコンが濃集することが知られている(神谷・須藤, 1996)。また内陸部河川に沿う沖積層からはサファイア等とともにジルコンの大型結晶が産し、これらはインドシナ半島東部に分布する中新世-更新世の玄武岩中のメガクリストを起源とすることが明らかになってきた(Garnier et al., 2005)。起源が不明な漂砂鉍床ジルコンを利用するより、この玄武岩中のメガクリストを対象にすることによって、地質学的な背景がはっきりした、年代的にも化学組成的にも均質な標準試料が準備できると期待される。

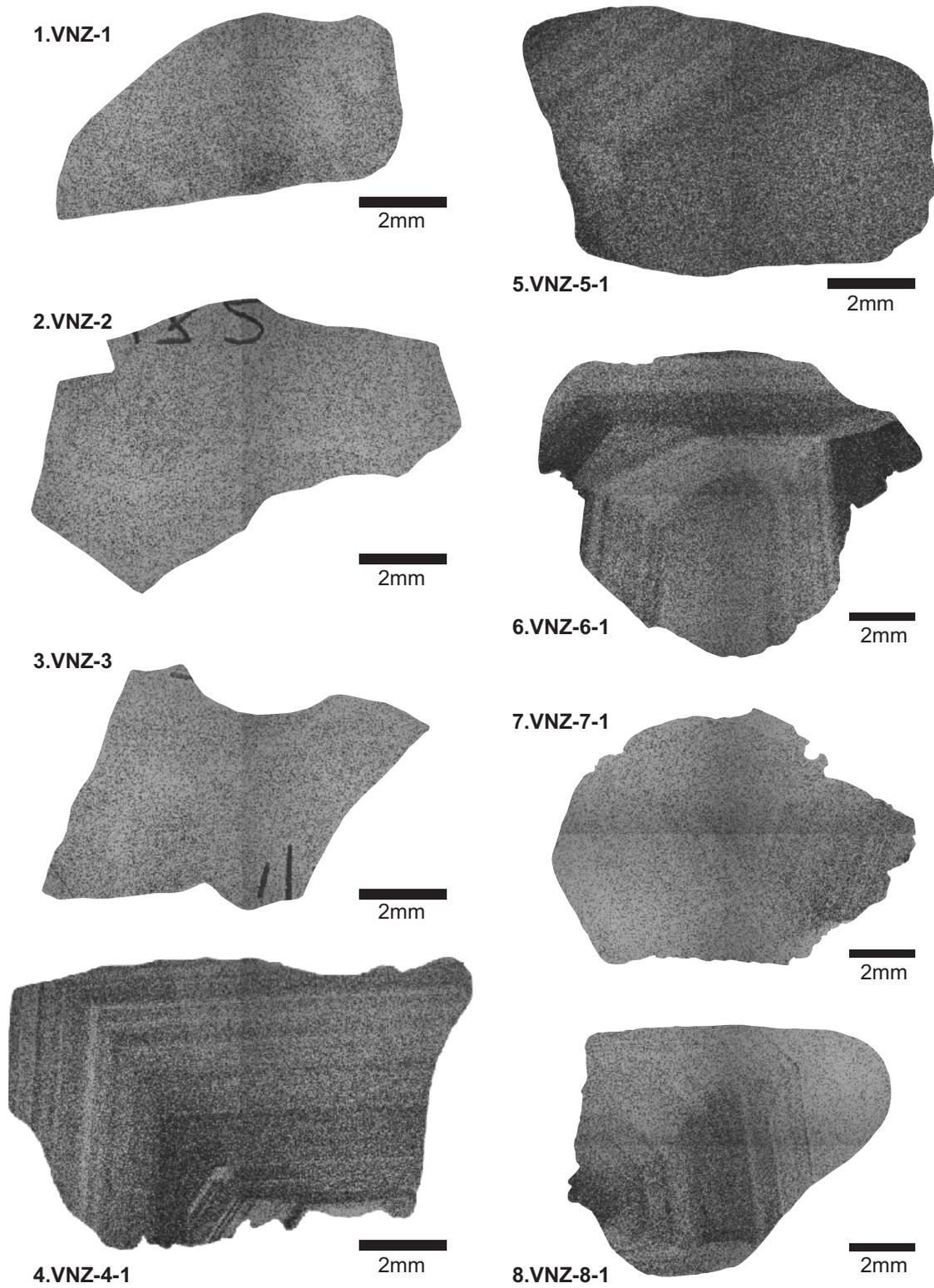


Fig. 3. Alpha track mapping images of zircon megacrysts from the placer deposit in Vietnam.

Table 2. Fission track data for five zircon megacrysts from the placer deposit in Vietnam.

Sample	Method	Spontaneous			Induced			Dosimeter			Age $\pm 1\sigma$ (Ma)	ζ - calib.	Irradiation site	
		CA ($\times 10^{-5}$ cm 2)	ρ_s (cm $^{-2}$)	N_s	ρ_i (cm $^{-2}$)	N_i	ρ_d ($\times 10^4$ cm $^{-2}$)	N_d	r	U (ppm)				
VNZ-1	ED1	92.8	4.0×10^4	37	6.50×10^5	603	8.496	2175	0.19	58	70	0.92 \pm 0.16	A	RSR
VNZ-2	ED1	170.8	1.4×10^4	24	3.74×10^5	638	8.500	2176	-0.05	3	40	0.56 \pm 0.12	A	RSR
VNZ-3	ED1	80	1.6×10^4	13	2.59×10^5	207	8.505	2177	-0.51	74	30	0.94 \pm 0.27	A	RSR
VNZ-5-3	ED1	528	5.68×10^4	300	2.71×10^6	14312	19.65	4715	-0.15	31	130	0.85 \pm 0.05	B	JRR-3
VNZ-6-3	ED1	396	4.95×10^4	196	2.47×10^6	9786	19.63	4711	0.31	31	120	0.81 \pm 0.06	B	JRR-3

(1) Method : external detector method (ED1, internal surface)

(2) CA: counted area

(3) ρ and N : density and total number of counted tracks, respectively

(4) neutron dosimeter glass: NIST-SRM612

(5) r : correlation coefficient between ρ_s and ρ_i .

(6) $\text{Pr}(\chi^2)$: the upper χ^2 tail probability corresponding to the observed

χ^2 -statistics (Galbraith, 1981)

(7) Age: $T = (1/\lambda_D) \ln[1 + \lambda_D \zeta g (\rho_s/\rho_i) \rho_d]$; g , geometry factor = 0.5

(8) error: $\sigma_T = \zeta \times [1/\sum N_s + 1/\sum N_i + 1/\sum N_d + (\sigma_{\zeta}/\zeta)^2]^{1/2}$; σ_{ζ} , 1 σ error of ζ value

(9) total decay constant of ^{238}U : $\lambda_D = 1.55125 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$

(10) A: ζ_{ED1} value: 352 ± 3 for H. Iwano with mica detectors (Iwano and Danhara, 1997)

B: ζ_{ED1} value: 414 ± 3 for H. Iwano with DAP detectors (Danhara and Iwano, 2009)

(11) RSR: Rotary specimen rack of Rikkyo University reactor, Japan

JRR-3: pneumatic tube of JRR-3 reactor of Japan Atomic Energy Agency

謝辞

広島大学の高橋嘉夫氏からベトナム産漂砂鈹床ジルコン3粒子(VNZ-1,2,3)をご提供いただいた。日本地科学社の北川元紀氏にはベトナム産漂砂鈹床ジルコンの産地等の情報をご教示いただいた。(独)産業技術総合研究所の小笠原正継氏にはインドシナ半島玄武岩中のジルコンメカクリストに関する文献をご教示いただいた。(独)海洋研究開発機構の木村純一氏と谷健一郎氏にはベトナム産ジルコンについて予察的にICPMS微量成分分析とU-Pb年代分析を試みていただいた。査読者の(独)産業技術総合研究所の角井朝昭氏と金沢大学の長谷部徳子氏、編集担当の田村明弘氏には本稿の改善に適切なコメントをいただいた。以上の方々に記して感謝申し上げます。

文献

檀原 徹, 2001, レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICPMS)を用いたFT年代測定法の構築とテフラ研究への応用。月刊地球, 23, 629-633.

Danhara, T. and Iwano, H., 2009, Determination of zeta values for fission track age calibration using thermal neutron irradiation at the JRR-3 reactor of JAEA, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 115, 141-145.

Galbraith, R. F., 1981, On statistical models for fission track counts. *Jour. Math. Geol.*, 13, 471-478.

Garnier, V., Ohnenstetter, D., Giuliani, G., Fallick, A. E., Phan Trong, T., Hoang Quang, V., Pham Van, L. and Schwarz, D., 2005, Basalt petrology, zircon ages

and sapphire genesis from Dak Nong, southern Vietnam. *Mineral. Mag.*, 69, 21-38.

Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A. and Hurford, A. J., 2004, Apatite fission-track chronology using laser ablation ICP-MS. *Chem. Geol.*, 207, 135-145.

岩野英樹・檀原 徹, 1997, 高品位モニターを用いたフィッション・トラック年代測定システムのゼータ較正とシステム間比較。フィッション・トラックニュースレター, no.10, 11-20.

岩野英樹・吉岡 哲・檀原 徹, 2000, フィッション・トラック法による年代およびウラン濃度算出式の再検討: 次世代年代測定システムに向けて。フィッション・トラックニュースレター, no.13, 1-10.

神谷雅晴・須藤定久, 1996, インドシナの鈹物資源(4) ベトナム中南部の工業原料鈹物資源。地質ニュース505号, 39-45.

Kimura, J-I., Danhara, T. and Iwano, H., 2000, A preliminary report on trace element determination in zircon and apatite crystals using excimer laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (ExLA-ICPMS). *Fission Track News Letter*, no. 13, 11-20.

Kosler, J. and Sylvester, P. J., 2003, Present trends and the future of zircon in geochemistry: Laser ablation ICPMS. In: Hanchar, J. M. and Hoskin, P. W. O. (Eds), *Zircon*. The Mineralogical Society of America, pp.243-275.