

ジルコン(U-Th)/He法におけるジルコン分解と脱塩処理

山田国見*・国分陽子*

Methods of zircon dissolution and desalination for its solution for zircon (U-Th)/He dating

Kunimi Yamada* and Yoko Kokubu*

* 日本原子力機構地層処分研究開発部門自然事象研究グループ, Neotectonics Research Group, Geological Isolation R&D Directorate Japan Atomic Energy Agency

ジルコンは物理的・化学的に非常に強固な鉱物であり、U-Pb法を始めとして様々な分析において試料として用いられている。この点は(U-Th)/He法においても同様である。一方、物理的・化学的に強固であることから、ジルコンを分析のために溶液化(分解)することは容易ではない。特に、(U-Th)/He法ではヘリウムを脱ガスする際の加熱により放射線損傷が回復したジルコンを、微粉碎することなく分解しなければならないため、なおさら困難である。

このための手段として、主に(1)外熱式加熱加圧容器(例えばParr Bomb)とフッ酸、(2)高周波加熱加圧容器(例えばMilestone general製Nova-8ローターと専用容器)とフッ酸、(3)アルカリ融剤を用いてガラス化した後にフッ酸、の3つの組み合わせが考えられる。それぞれ一長一短があり、(1)は古典的な手法で知見が豊富だが容器が高価であり分解に時間がかかる他、回収率の安定性に不安がある、(2)は素早く分解できるが連続加熱時間に上限があり分解が確実でない、(3)は安価で確実だが融剤によるICP-MSの汚染が深刻である。(2)については今回導入を検討した結果、市販されたまま非加熱のオーストラリア産ジルコンサンドは240°C、2時間で完全に分解されたが、1000°Cで一時間加熱し放射線損傷を回復させた後では240°C、4時間でもほとんど分解されなかった(図1)。(1)の分解時間はU-Pb法による古い年代をターゲットとした非加熱試料でも(U-Th)/He法におけるジルコン分解法としても240°C、40時間程度であり、外熱式加熱と高周波加熱で分解時間に対する放射線損傷の影響が顕著に異なることが示唆される(表1)。ジルコン以外の試料に対する高周波加熱による分解では、外熱式と同じ温度でも分解時間が顕著に短い(場合がある)ことが知られており、この原因としては高周波による分子振動の増加が、水

だけでなく試料自体にも発生している可能性が指摘されている。今回の分解時間の違いも同様の原因による可能性が高いが、高周波加熱は(U-Th)/He法のためのジルコン分解法としては有効でないことが明らかになったので、これ以上は追求しなかった。

次に、(3)の方法でジルコンを分解した後、イオン交換樹脂を用いた固相抽出法により試料溶液を脱塩処理する方法を検討した。東濃地科学センターではウラン同位体スパイクが利用できないため、この方法でも回収率が課題であり、100%回収するか、少なくとも毎回安定した回収率を実現する必要がある。イオン交換樹脂の吸着係数は一般に溶液の酸濃度や共存元素濃度に依存する。ウラン・トリウム標準溶液を希釈して融剤(メタホウ酸リチウム)を加えた模擬試料を乾固、8 M硝酸に溶解してアクチノイド系列に高い吸着係数を示すEichrom Technologies UTEVA resinに通液後、0.1 M硝酸で溶出させた予備実験(図2)を行った。結果を表2に示す。検量線の再現性と回収率の再現性は等しく、回収率は十分に安定していると考えられる。また、この試料のリチウム濃度はブランクレベルであり、脱塩処理が完全に

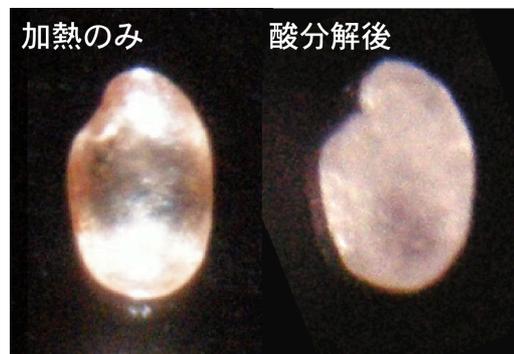


図1. 実験室での加熱のみを行ったジルコン(左)と、それを高周波加熱で酸分解(240°C、4時間)したものの。ほとんど溶けていないことがわかる。スケールは長軸が約500μm。

行われていることを確認した。

以上のことから、(U-Th)/He法におけるジルコン分解法として、アルカリ溶融法を用いてもICP-MSの汚染を避けられることが確実となっ

た。今後、分解作業をまたいでの回収率の安定性の確認や、ウラン・トリウム・リチウムのブランクレベルの検証を行い、定量手順の確立を図る。

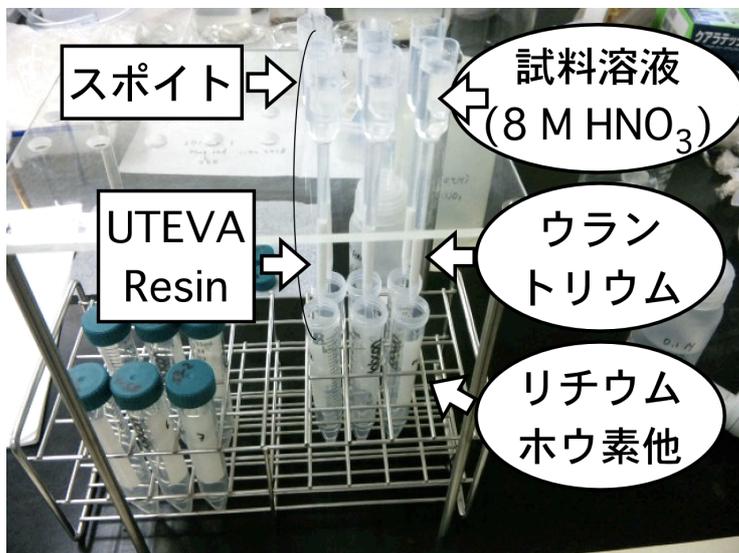


図2. 脱塩処理の様子。四角は機材を、楕円は溶液や元素の所在を示す。試料中のウラン、トリウムのみがUTEVA Resinに吸着し、それ以外はそのまま通過してスポイトの下部に置かれた遠沈管で回収される。その後、8 M HNO₃のみを通液し、resin粒子間に残ったリチウムを含む試料溶液を洗い流す。その後、遠沈管を換え、0.1 M HNO₃でresinに吸着したウラン、トリウムを回収する。

表1. 加熱方法とジルコンと分解時間

	古いジルコン	加熱済ジルコン
外熱式	40 hr	40 hr
高周波	2 hr	4 hrでは全く溶けない

表2. 脱塩処理後のU, Th濃度と回収率

name	Li濃度 (ppm)	理論値 (ppt) U, Th	測定値 (ppt)		回収率 %		
			U	Th	U	Th	
9	705	383.9	364.3	358.3	94.9	93.3	回収率 平均(%) 94.2 標準偏差 1.1
10	633	722.4	687.2	679.8	95.1	94.1	
11	634	1081.3	1025.9	1015.3	94.9	93.9	
12	721	1456.1	1351.1	1379.5	92.8	94.7	
13	623	1832.7	1735.8	1760.2	94.7	96.0	
14	0	1038.2	969.1	959.2	93.3	92.4	
s0	0	0.0	0.0	0.0	---	---	検量線再現性 平均(%) 99.7 標準偏差 1.2
s1	0	380.9	382.6	367.9	100.4	96.6	
s2	0	750.0	750.3	743.1	100.0	99.1	
s3	0	1139.7	1149.2	1143.7	100.8	100.3	
s4	0	1553.4	1555.2	1547.4	100.1	99.6	
s5	0	1983.5	1983.5	1983.5	100.0	100.0	

Li濃度は脱塩処理前のもの(希釈標準溶液に加えたメタホウ酸リチウム重量から計算)