

(U-Th)/He法に係る湿式分析法の検討： 検量線法による親核種濃度の定量の試み

福田 将真*・鏡味沙耶*

Examination of the wet analysis for the (U-Th)/He method:
Attempt to determine the contents of parent nuclides
based on the calibration curve 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

(U-Th)/He法（以降、He法）は、UやThなどの放射性核種の α 壊変を利用した放射年代計であり、ウラン含有鉱物であるアパタイトやジルコンなどを対象鉱物とする。これらHe法の閉鎖温度は300℃以下と低く、世界中の幅広い地域における数十万年から数億年スケールに及ぶ地球科学的現象の推定に応用可能である（例えば、Ault et al., 2019）。翻って、地層処分事業における地質環境の長期安定性評価においても貢献が期待できる。

He法における分析手順は世界的にも確立しており、おおまかには粒子の選別、娘核種（He）の定量、親核種の定量を経て、He年代値を計算する。He年代測定の実験環境を有する東濃地科学センターにおいては、分析手順のうち、粒子の選別、Alphachron（ASI社製）を用いたHeガスの測定まではルーチン化されている（菅野ほか、2021）。親核種の定量には、UやTh同位体スパイクを用いた同位体希釈法を用いることが世界標準的な分析法である（例えば、Evans et al., 2005）。一方、日本国内では高純度の放射性同位体の保持および使用が厳格に規制されていることから、同位体希釈法の実施は困難である。本研究では、国内におけるHe年代測定法の確立のため、親核種濃度測定について検量線法の有効性の検証を試み

た。具体的には、まず標準溶液を複数の希釈率で調製した溶液を用いてU, Th, Sm, Caの検量線を作成した。次に、年代標準試料のアパタイトを用いて検量線法から各元素の濃度を算出し、2つの質量の計算方法から検量線法によって求められた濃度の妥当性を検証した。一つは、粒子のサイズから体積を計算し（ $V=W_1 \times W_2 \times H$ 、ここで W_1 および W_2 は底面の粒子の幅、 H は粒子の長径）、アパタイトの密度を一般的な値である3.19 g/cm³と仮定して質量を計算した。もう一方は、アパタイトを湿式法によって完全分解したのち、検量線法に基づいて主成分であるCa濃度を測定し、アパタイトの平均的な組成としてCaOを55 wt%と仮定して、質量を逆算した。これらの値を比較し、アパタイトの濃度が計測できているかを検証した。

試料・手法

U, Th, Smの検量線を作成するため、K, Li, Sm, Tm, Uを各10 ppbで混合させた標準溶液（XSTC-3682-100 (SPEX)）を用いて、5段階の希釈率（0.06, 0.59, 1.48, 2.96, 5.91 ppb）に調製した硝酸溶液を準備した。また、Ca標準溶液（和光純薬）についても4種類の希釈率（1.0, 4.9, 10.0, 15.0 ppb）に硝酸溶液を調整した。全ての希釈溶液に内標準元素としてBi

とTlを添加し、各元素それぞれの検量線を作成した。

次に、アパタイトを用いた実験では、フィッショントラック法の年代標準試料としても良く知られるDurangoおよびMt. Dromedary (Green, 1985)に加え、国内のK-Ar法の年代標準試料である沢入花崗閃緑岩 (JG-1: Sudo et al., 1998) のアパタイトを採用した (図1)。本研究では各試料につき5粒子ずつを測定に用いており、このうちDurangoアパタイトは、cmスケールの巨大な単結晶のため、数百 μm 程度のサイズになるように事前に粉碎した破片を用いた。アパタイトの溶液化の手順は次のとおりである。それぞれのアパタイト結晶の粒径を計測したのち、0.2 mLの15.2 M硝酸の入った3 mLテフロンバイアルに浸漬させ、30分間超音波洗浄を行った。その後、80°Cで3時間加熱して溶解させた。次に、バイアルを開けて、120°Cで蒸発乾固させ、0.5 M硝酸を加え、再度30分間の超音波洗浄および80°Cで3時間加熱し、0.5 M硝酸溶媒で調整したBi・Tl内標準溶液を添加した。このようにして得られた溶液について湿式分析を行った。湿式分析における濃度測定にはThermo Scientific製のトリプル四重極型誘導結合プラズマ質量分析計 (iCAP TQ ICP-MS) を用いた。

結果・考察

検量線は、図2のように得られ、全ての元素について高い再現性を示した。また、TlとBiの内標準物質の違いはほとんど見受けられず、どちらも検量線法での測定に有用であることが確認された。ただし、Caの検量線については、1 ppbと4.9 ppbのcpsデータがほぼ同程度であった。これらのデータはバックグラウンドのCa濃度が影響している可能性も考えられるため、今後の測定時には希釈率も検討の課題である。

また、2種類の計算方法から求めた質量につ

いては、整合的ではない結果が得られた (図3)。基本的には粒径から求めた質量の方がCa濃度から求めた質量よりも大きい傾向にあり、これは粒子の形状が完全な自形ではない複雑な形態をしているため、体積ひいては計算された質量を過大評価している可能性や、アパタイトの溶解時に試料を一部消失したことによってCa濃度ひいては質量を過小評価している可能性が挙げられる。今後は、さらに複数の希釈率を追加検討して、より正確な濃度の測定を試み、当センターにおける検量線法による湿式分析の手順の確立を目指したい。

謝辞

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.
- Green, P. (1985): Comparison of Zeta Calibration Baselines for Fission-Track Dating of Apatite, Zircon and Sphene, *Chem. Geol.* 58, 1–22.
- 菅野瑞穂ほか(2021): 東濃地科学センターにお

- ける鉱物試料の(U-Th)/He年代測定 (He測定編) , JAEA-Testing 2020-010, 1-38.
- Sudo M. et al. (1998): SORI93 biotite: A new mineral standard for K-Ar dating. *Geochem. Jour.* 32, 49–58.
- Tissoux, H. et al. (2007) Potential use of Ti-center in ESR dating of fluvial sediment. *Quaternary Geochronology*, 2(1-4), 367-372.
- Toyoda, S. (2015) Paramagnetic lattice defects in quartz for applications to ESR dating. *Quaternary Geochronology*, 30, 498-505.
- Tsukamoto, S. et al. (2015) Single aliquot regenerative dose method for ESR dating using X-ray irradiation and preheat. *Radiation Measurements*, 81, 9-15.

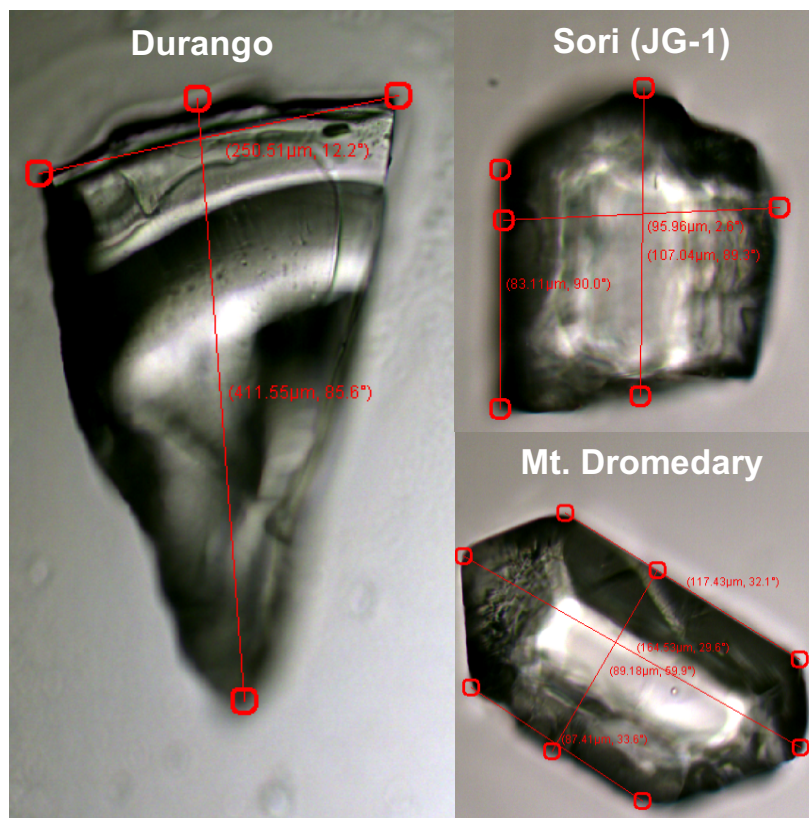


図1. 親核種濃度測定に使用した3種類のアパタイト (Durango, Sori (JG-1), Mt. Dromedary). 画像の撮影および粒子の長さの計測は, Autoscan System製のTrackscan Plus Professional (Zeiss Axio Imager M2m + FissionTrackStudio) を用いた.

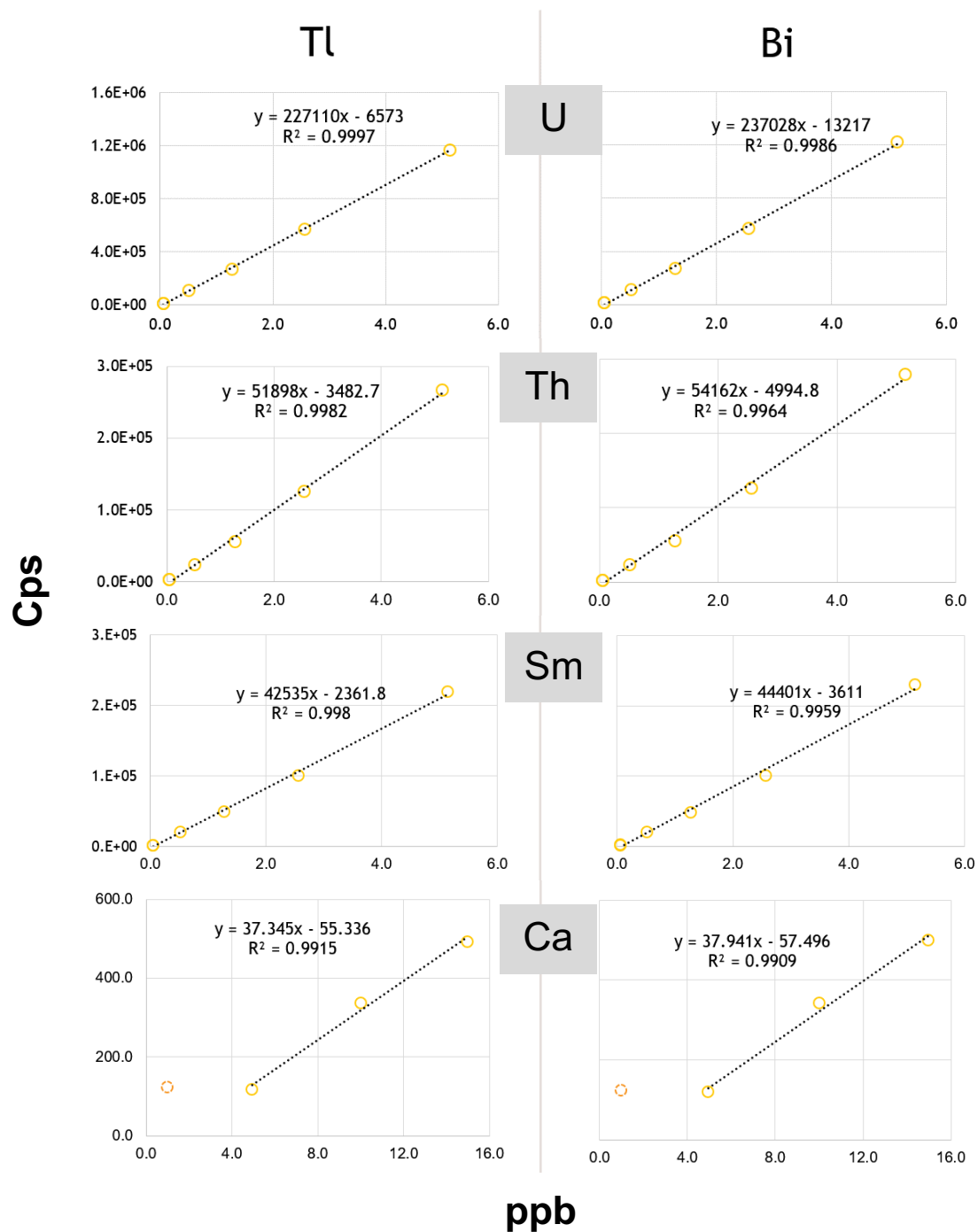


図2. Tl, Biを内標準物質として作成したU, Th, Sm, Caの検量線.

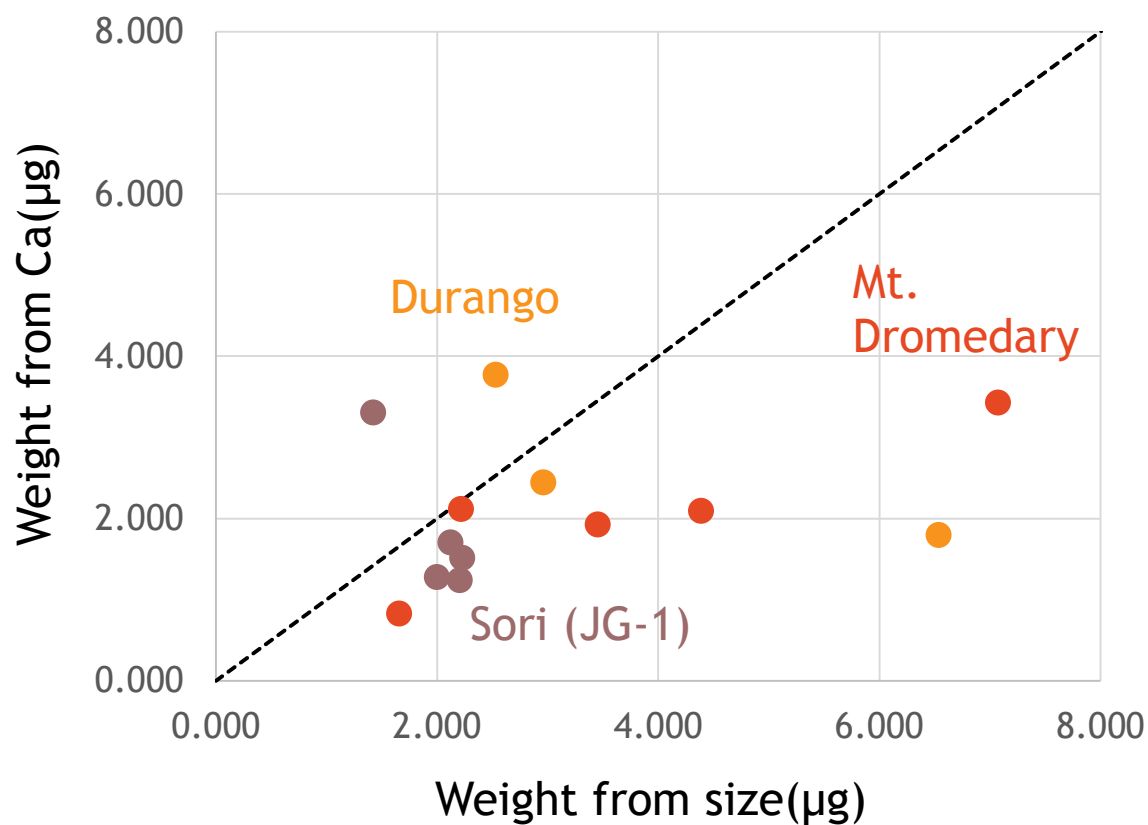


図3. 鉍物のサイズ計測から求めた質量と、湿式分析によるCa濃度から計算した質量の比較. 5点中2点のDurangoのデータは、Ca濃度から求めた質量がサイズから求めた質量よりも1オーダー以上小さい値となったため、湿式分析時に試料を喪失したと判断しデータを棄却した.