

「ワーキング・スタンダード」を用いた CHIME年代測定用標準物質の作成及び干渉補正係数の決定方法

Determination of interference correction factors and preparation of standard materials using “working standard” technique for CHIME dating

加藤 文典 (KATO Takenori)¹⁾・趙 騰龍 (CHO Deung-Lyong)²⁾・
鈴木 和博 (SUZUKI Kazuhiro)¹⁾

1) 名古屋大学年代測定総合研究センター

Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan

2) 韓国地質資源研究院地質基盤情報研究部

Geology and Geoinformation Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

Abstract

The “working standard” technique for CHIME dating has been developed to prepare standard materials without use of nuclear fuel material. Once mineral specimens are calibrated using well-characterized primary standards, they are usable as working standards only with measurement of X-ray intensities. This method is applicable to preparing standard materials for both chemical compositions and determination of X-ray interference correction factors, without use of chemical compositions of mineral standards.

はじめに

モナザイトやジルコンは、ウラン (U) やトリウム (Th) を含む鉱物であり、二次成長によって年代累帯構造を示すことがある。これらの鉱物は、いったん形成されると、角閃岩相程度の変成作用を被っても放射壊変によって生じた鉛 (Pb) を保持し続けると言われている。微小なモナザイトやジルコン粒子から複数の地質イベントのタイミングを明らかにするには、空間分解能の高い年代測定を行う必要がある。CHIME年代測定 (Suzuki and Adachi, 1991a,b) では、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて鉱物粒子各部の U, Th 及び P の含有量を分析することにより、数ミクロン程度の領域の形成年代を明らかにすることが可能である。

CHIME年代の確度は定量分析の確度に大きく依存するため、正しい年代を得るには、鉱物の U, Th 及び Pb の含有量を正確に分析しなければならない。EPMA定量分析では、標準物質の選択と X線の干渉補正が極めて重要な要素であり、CHIME年代測定では Pb M α 線に対する Th M ζ 線、Pb M β 線に対する U M ζ 線及び U M β 線に対する Th M γ 線などの干渉が問題になる (鈴木, 2005 参照)。

UやThの標準物質として、さまざまな合成物質や鉱物が利用されている。鉱物を標準物質として用いた場合、一般にU, Th及びPbが共存しているため、単独ではX線の干渉補正ができない。また、小片では均質であっても、通常の化学分析で定量できるサイズになると各部分の組成差が顕在化し、正確に化学組成を知ることが困難であることも問題となる。一方、UまたはThのいずれかのみを含む合成物質は、X線の干渉補正を行う点では容易であるが、核原料物質、核燃料物質及び原子炉の規制に関する法律の適用を受けるため容易に取扱うことができないわけではない。したがって、日本国内でCHIME

年代測定を実施するには、核燃料物質を用いず、鉍物小片のみを用いてX線の干渉を補正する方法を確立することが重要となる。

本稿では特性X線の強度が均質な鉍物小片を、正確に分析された合成物質とともに国外のラボなどで特性X線強度を測定し、その鉍物小片のみを日本国内におけるEPMA分析の標準物質として用いる方法について報告する。この方法では、U、Th及びPbが共存している鉍物でも、均質であれば干渉補正や濃度の標準物質として用いることが可能となる。

CHIME 年代測定用の標準物質

EPMAを用いたCHIME年代測定を行うには、化学組成の標準物質と、干渉補正の係数を求めるための標準物質の二種類が必要である。UやThの化学組成の標準物質としては、純金属、純酸化物、 ThSiO_4 やガラス試料あるいは鉍物試料（例えばSmellie *et al.*, 1978のユークセン石やKato, 2002のモナズ石）が用いられている。化学組成の標準という観点では、一般に、未知試料の濃度に近い化学組成を持つ標準物質を用いると、より確度の高い分析値が得られることが知られている。また、未知試料の濃度に近い標準物質は、純物質や純酸化物のような高濃度の標準物質に比べ、補正計算モデルに起因するCHIME年代の誤差を小さくできることが示されている（加藤・鈴木, 2005）。また、低濃度の標準物質は、不感時間による計数損失による誤差も発生しにくくなる。したがって、実用的なX線強度が得られる範囲内で、できるかぎり未知試料の濃度に近い組成の標準物質を用いることが望ましい。

CHIME年代で問題になるX線の干渉については、鈴木ほか（1999）や鈴木（2005）にまとめられている。一般に、特性X線の干渉補正には、Åmli and Griffin（1975）やDonovan *et al.*（1993）の方法が用いられている。前者は、干渉X線の強度を干渉元素の他の特性X線の強度に対する比から求め、干渉補正を行った特性X線強度を用いて補正計算を行う方法である。後者は、測定された特性X線強度を用いて補正計算を行い、干渉元素の化学組成に対する比を用いて干渉により過剰に見積もられたの濃度を差し引く方法で、差し引くための計算を補正計算の繰り返し計算の中にも含める方法である。Åmli and Griffin（1975）の方法では、妨害元素のみを含む試料を用いて干渉補正の係数を求めることが最良の方法である。また、Donovan *et al.*（1993）の方法では、正確に化学組成が求められた試料を用いて干渉補正の係数を求める必要がある。いずれにおいても、干渉補正の係数は、分光器の特性に依存するため、装置ごとに定期的に測定する必要がある。すなわち、干渉補正の係数を測定するのに必要な標準物質を常に用意しておかなければならない。

CHIME年代測定において補正すべき特性X線の干渉のうち、 $\text{Pb M}\alpha$ 線に対するトリウムの干渉補正（図1参照）の係数は極めて小さい値となる（鈴木, 2005参照）。そのため、誤差伝播を考慮すると、干渉補正の係数を測定する標準物質は、

- Åmli and Griffin（1975）の方法では、鉛が含まれていないか、その濃度が十分小さく、且つ、トリウムの濃度が十分に大きいこと。
- Donovan *et al.*（1993）の方法では、トリウムと鉛の濃度が高く、それらの分析誤差が十分に小さいこと。

が必要条件となる。しかし、天然の試料で前者の条件を満たす物質を得ることは容易ではない。鈴木（2005）は、 $\text{Pb M}\alpha$ 線と $\text{Pb M}\beta$ 線の強度比が一定であることを仮定して、 $\text{Pb M}\alpha$ 線に対するTh $\text{M}\zeta$ 線の干渉の補正係数を求めている。しかし、鈴木（2005）に述べられているように、この方法は $\text{Pb M}\beta$ 線に対するウランの干渉補正の精度に大きく依存するので、Uを含んでいる鉍物試料を用いて正確に求めることは容易ではない。そのため、Pbを含まない合成物質を用いれば補正係数の測定は容易であ

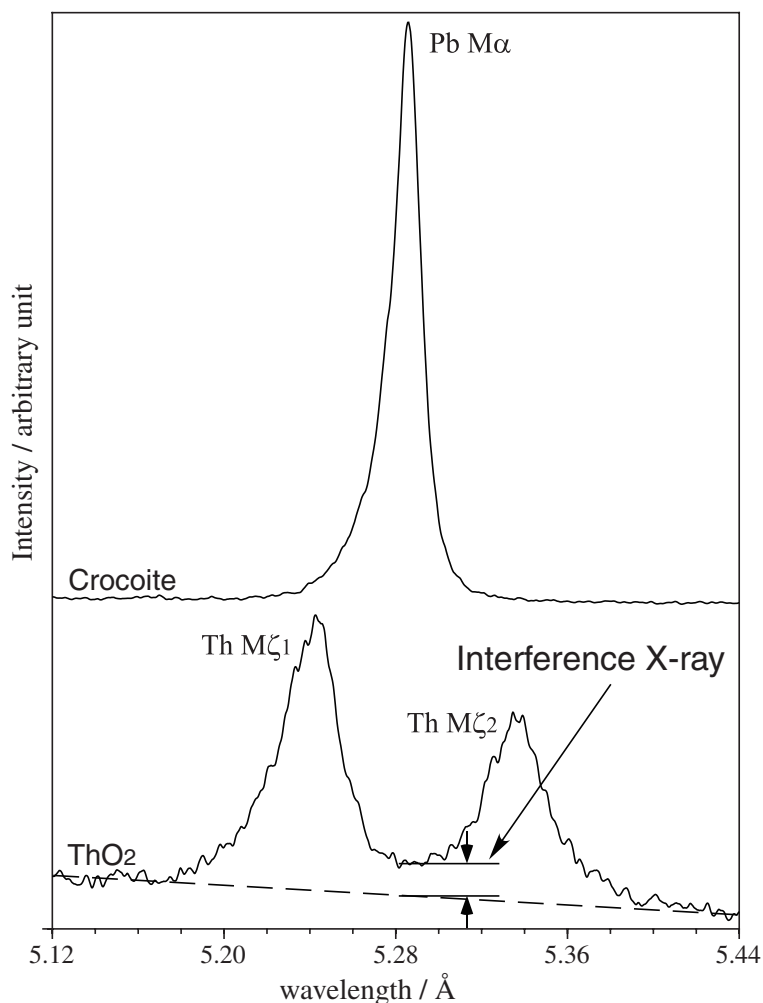


図1 クロコイト (Crocoite) 及び二酸化トリウム (ThO₂) のスペクトル. 二酸化トリウムのスペクトルの点線はバックグラウンドを表す. トリウムの特性X線の裾が, Pb Mα 線に干渉している. 測定は, 韓国地質資源研究院のCAMECA SX-50を用いた.

るが, そのような物質を得ることは前述のように容易ではない. 一方, Donovan *et al.* (1993) で要求される条件を満たすためには, 湿式分析などで, 全構成元素を鉍物から分離して定量分析を行う必要がある. しかし, 分離したUやThは, 日本において核燃料物質として規制の対象となりうるため, 国内で干渉補正の標準物質を作成することは, 仮に組成が均質な鉍物を得ることができたとしても容易であるとはいえない.

以上の制約により, 次善の策として核燃料物質を使用することのできるラボで均質な鉍物小片のX線強度を測定し, その鉍物を日本国内における干渉補正の標準物質とすることが考えられる.

ワーキング・スタンダード法

国外若しくは国内で核燃料物質を使用することが可能なラボで, 正確にX線強度を測定した微量の鉍物試料 (例えばモナザイトや閃ウラン鉍) をEPMA分析の標準物質として用いることを, 本稿ではワーキング・スタンダード法と呼ぶ. ここでは,

- ・核燃料物質を使用できる施設 (「ラボA」とする) の協力が得られ, 組成既知の物質を得られること.

- ・ ラボAにおいて、U、Th及びPbが共存しない標準物質を得ることが可能なこと。
- ・ ラボAにおいて、CHIME年代測定を行う施設（「ラボB」とする）と同じ加速電圧及びX線取り出し角でEPMA分析できること。
- ・ 特性X線強度が均質な鉍物試料を用意できること。

を前提として、ワーキング・スタンダード法により、均質な鉍物試料をCHIME年代測定の標準物質として用いる方法を検討する。

X線の干渉補正

まず、Pb M α 線に対するTh M ζ 線の干渉について、ワーキング・スタンダード法によるX線の干渉補正の係数の決定方法を述べる。この方法には、Thを含む均質な鉍物試料のほか、UやThを含まない鉛の標準物質が必要である。

バックグラウンド補正及びイットリウムやニオブ等のTh以外の元素の干渉補正を行った後の鉍物試料のPb M α 線のX線強度は、

$$I_{\text{Min}}(\text{PbM}\alpha) = I_{\text{Min}}(\text{app}) - I_{\text{Min}}(\text{ThM}\zeta)$$

と表すことができる。ただし、

$I_{\text{Min}}(\text{PbM}\alpha)$: 鉍物試料の真のPb M α 線の強度

$I_{\text{Min}}(\text{app})$: 鉍物試料の見かけのPb M α 線の強度

$I_{\text{Min}}(\text{ThM}\zeta)$: 鉍物試料のPb M α のピーク位置におけるトリウムの特性X線強度

である。ここで、Pb M α 線に対するTh M ζ 線の干渉補正の係数を $f_{\text{Pb-Th}}$ とし、 $I_{\text{Min}}(\text{ThM}\zeta) = f_{\text{Pb-Th}} [I_{\text{Min}}(\text{ThM}\alpha)]$ とおくと、

$$I_{\text{Min}}(\text{PbM}\alpha) = I_{\text{Min}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}} [I_{\text{Min}}(\text{ThM}\alpha)]$$

となる。ラボAにおいて測定した干渉補正の係数を、 $I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{ThM}\zeta) = f_{\text{Pb-Th}}^{\text{A}} [I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]$ とする。また、ラボAにおける鉛の標準物質のX線強度を $I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)$ と表すと、

$$\frac{I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)} = \frac{I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{A}} [I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)}$$

となる。同様にして、ラボBにおいて、

$$\frac{I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)} = \frac{I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{B}} [I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)}$$

と表すことができる。ここで、同一の鉍物試料と鉛の標準物質を、ラボBで同一の加速電圧及びX線取り出し角で測定した場合には、

$$\frac{I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)} = \frac{I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)}$$

で成立する。よって、

$$\frac{I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)} = \frac{I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha)}$$

となり、

$$f_{\text{Pb-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)] = I_{\text{Min}}^{\text{B}}(\text{app}) - I_{\text{Pb-std}}^{\text{B}}(\text{PbM}\alpha) \left\{ \frac{I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{A}}(\text{PbM}\alpha)} \right\}$$

と表される。したがって、ラボAにおいて、Pbを含まずThを含む標準物質を用いて補正係数 $f_{\text{Pb-Th}}^{\text{A}}$ を正確に求め、鉍物のTh M α 線とPb M α 線、及び、Pbの標準物質のPb M α 線の強度の関係を測定しておけば、ラボBでは少量の鉍物試料とPbの標準物質のみを測定するだけで $f_{\text{Pb-Th}}^{\text{B}}$ を求めることが可能になる。

次に、UM β 線に対するTh M γ 線の干渉について述べる。この場合も、理論上はPb M α 線に対するTh M ζ 線の干渉と同様にして行うことが可能である。しかし、そのためにはUの標準物質としてThを含まない試料を用いなければならない。そこで、UとThの濃度の異なる二つの鉍物試料（Min1及びMin2とする）を用いる方法について説明する。Pb M α 線に対するTh M ζ 線の干渉の場合と同様にして、

$$\begin{aligned} I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{UM}\beta) &= I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)] \\ I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{UM}\beta) &= I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)] \\ I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{UM}\beta) &= I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)] \\ I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{UM}\beta) &= I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)] \end{aligned}$$

と表すことができる。ここで、これらの鉍物試料を、同一の加速電圧及びX線取り出し角で測定したとすると、

$$\frac{I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{UM}\beta)}{I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{UM}\beta)} = \frac{I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{UM}\beta)}{I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{UM}\beta)}$$

であるから、

$$\frac{I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min1}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{A}}[I_{\text{Min2}}^{\text{A}}(\text{ThM}\alpha)]} = \frac{I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min1}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)]}{I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{app}) - f_{\text{U-Th}}^{\text{B}}[I_{\text{Min2}}^{\text{B}}(\text{ThM}\alpha)]}$$

となる。Åmli and Griffin (1975) の干渉補正では、

$$\frac{f_{U-Th}^B [I_{Min1}^B(ThM\alpha)]}{f_{U-Th}^B [I_{Min2}^B(ThM\alpha)]} = \frac{I_{Min1}^B(ThM\alpha)}{I_{Min2}^B(ThM\alpha)}$$

であることより、

$$f_{U-Th}^B [I_{Min1}^B(ThM\alpha)] = \frac{I_{Min1}^B(app) - \frac{I_{Min1}^A(UM\beta)}{I_{Min2}^A(UM\beta)} I_{Min2}^B(app)}{1 - \frac{I_{Min1}^A(UM\beta)}{I_{Min2}^A(UM\beta)} \cdot \frac{I_{Min2}^B(ThM\alpha)}{I_{Min1}^B(ThM\alpha)}}$$

となり、ラボBにおける干渉補正係数を得ることができる。したがって、ラボAで核燃料物質を用いて f_{U-Th}^A を正確に求め、Min1とMin2のTh M α 線及び真のUM β 線の特性X線強度を測定しておけば、ラボBでは、Th M α 線及びみかけのUM β 線のX線強度を測定するだけで、 f_{U-Th}^B を求めることができる。

標準物質のX線強度

干渉補正のところで述べたとおり、EPMA分析において、同一の加速電圧及びX線取り出し角であれば、2試料間の特性X線の強度比は一定である。そこで、均質な鉍物試料と、組成既知の標準物質の特性X線強度をラボAにおいて測定する。このとき、

$$k^A \equiv \frac{I_{Min}^A}{I_{Std}^A}$$

とおく。ただし、 I_{Min}^A 及び I_{Std}^A は、それぞれラボAで測定した鉍物試料及び標準物質の特性X線強度である。ラボBにおいて、この鉍物試料を標準物質に用いて補正計算を行う場合、

$$k_0^B \equiv \frac{I_{Unk}^B}{I_{Min}^B}$$

がEPMA分析により得られる。ただし、 I_{Unk}^B 及び I_{Min}^B は、それぞれラボBで測定した未知試料及び鉍物試料の特性X線強度である。このとき、

$$\begin{aligned} k_{Unk}^B &\equiv \frac{I_{Unk}^B}{I_{Std}^B} \\ &= \frac{I_{Unk}^B}{I_{Min}^B} k^A \\ &= k_0^B \cdot k^A \end{aligned}$$

となる。したがって、ラボAで用いた標準物質の化学組成と、 k_{Unk}^B を用いて補正計算を行えばよい。

この方法で鉍物をウランのワーキング・スタンダードとする場合、共存するトリウムが問題となる。ワーキング・スタンダードについても、干渉補正を行うことも可能であるが、閃ウラン鉍のように、U/Thの値が著しく高い鉍物を用いると、実質的に干渉を無視することが可能である。

ま と め

本稿の干渉補正及び標準物質として鉍物試料を用いる方法では、鉍物試料の化学組成を一切用いていない。そのため、鉍物のような複雑な化学組成を持つ試料の定量分析を必要とせず、特性X線強度が均質であることのみを確認すればワーキング・スタンダードを準備することができる。国外のラボの協力が得られ、そこで化学組成既知の標準物質を扱うことができれば、国内では核燃料物質を用いることなく、高精度のCHIME年代測定を行うことが可能となる。EPMA分析の標準物質であれば、極微量のワーキング・スタンダードがあればよい。核燃料物質を厳重な管理のもと取り扱うことに比べ、極微量(2mm角程度で十分である)の均質な鉍物小片を得ることは容易である。したがって、本稿で示した方法は、日本国内においてCHIME年代を実施していくうえで、有用な手法である。

謝 辞

査読者の富士常葉大学の湯佐泰久教授と名古屋大学の榎並正樹教授からは、有益な助言を頂いた。本研究は、名古屋大学の平成17年度総長裁量経費「CHIME年代測定法の精度向上と国際的比較基準の確立」を用いて行った。

引用文献

- Åmli, R. and Griffin, W.L. (1975) Microprobe analysis of *REE* minerals using empirical correction factors. *Amer. Mineral.*, **60**, 599–606.
- Donovan, J.J., Snyder, D.A. and Rivers, M.L. (1993) An improved interference correction for trace element analysis. *Microbeam Anal.*, **2**, 23–28.
- Kato, T. (2002) A new EPMA standard for CHIME dating: chemical compositions of monazite grains from Madagascar. *Joint Meeting of Earth and Planetary Science, 2002 Joint Meeting (abstract)*.
- 加藤丈典・鈴木和博 (2005) モナザイトのCHIME年代測定における、補正計算モデルの影響評価。日本地質学会第102年学術大会講演要旨, 309.
- Smellie, J.A., Cogger, N. and Herrington, J. (1978) Standards for quantitative microprobe determination of uranium and thorium with additional information on the chemical formulae of davidite and euxenite-polycrase. *Chem. Geol.*, **22**, 1–10.
- 鈴木和博 (2005) 電子プローブマイクロアナライザを用いたCHIME年代測定。地質雑, **111**, 509–526.
- Suzuki, K. and Adachi, M. (1991a) Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan., revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochem. J.*, **25**, 357–376.
- Suzuki, K. and Adachi, M. (1991b) The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray Granite of the Hida terrane, Japan. *J. Earth Planet. Sci., Nagoya Univ.*, **38**, 11–37.
- 鈴木和博・足立 守・加藤丈典・與語節生 (1999) CHIME年代測定法とその造山体形成過程解析への応用。地球化学, **33**, 1–22.

(2005年11月20日受付, 2005年12月15日受理)

