

# フィッション・トラック法による標準岩石試料の ウラニウム含量測定

鈴木 達 郎

(1980年10月15日 受理)

## Uranium Contents of Some Standard Rocks by the Fission Track Technique

Tatsuo SUZUKI

### 1. ま え が き

フィッション・トラック (より一般的には粒子トラック) 法は近年発展してきた方法で、多くの場合荷電粒子の飛跡 (トラック) を化学処理 (エッチング) をおこなって直接観測するものである (FLEISCHER *et al.*, 1975)。これは通常ありふれた物質でも絶縁性固体であれば検出器となしうるものであり、一般の鉱物試料では核分裂片のトラックが保存され、かつ検出できることから  $^{238}\text{U}$  の自発核分裂を利用した年代測定法も開発された。物質の種類により検出する粒子の下限は異なり、たとえば  $\alpha$  線はセルロース質プラスチックでは検出できるが、雲母類ではトラックを作らない。ポリカーボネート、ポリエステルでは核分裂片のトラックも検出できる。

したがって粒子トラック法では適当な検出材を用いることにより放射性核種もしくは適当な粒子線照射で核反応をおこす核種の定量と同時に分布の検討が可能であり、その方法の詳細は FISHER (1975)、阪上 (1973)、阪上・中西 (1980) などにより既にいくつかの総説がなされている。この粒子トラック法は簡便性、経済性、迅速性が特徴としてあげられており、とくにウラニウム定量の場合  $^{235}\text{U}$  の熱中性子による誘導核分裂反応を利用するものであるが、妨害元素もなく (ただしトリウムは速中性子で核分裂をおこし、わずかながら影響する)、きわめて鋭敏な方法 (ppb まで測定されている) となっている。

一方、この方法を年代測定などに用いるときは熱中性子線量の評価等において絶対量が問題となるので十分な精度での検討が必要である。このため最近では“年代”の標準試料 (NAESER and CEBULA, 1978) も提案されている。これは微小でかつ一群のグレインの中でもウラニウム含量のばらつくジルコンやアパタイトであるので、第一段階の相互検討としては必ずしも適当でない面がある。研究室間、測定方法間での相互比較検討における基本的な試料として他に良質の黒曜石などのガラスがあると思われるが、この場合年代のみならずウラニウム含量測定の比較検討も必要と考える。この目的で地質調査所発行の地球化学的標準試料 JG-1, JB-1 をはじめ、火山ガラス (黒曜石) 数点のウラニウム含量を NBS-RSM 612 を標準試料として測定し、比較検討した結果を得たので

ここに報告する。

## 2. 測定試料

今回測定に用いた岩石試料は次のものである。

地質調査所発行地球化学的標準試料

JG-1 斑状黒雲母花崗閃緑岩 群馬県伊勢郡沢入町沢入産 ( $\delta=2.64 \text{ g/cm}^3$ )

JB-1 チタン輝石かんらん石粗面玄武岩 長崎県佐世保市小川内町妙観寺峠産 ( $\delta=2.76 \text{ g/cm}^3$ )

火山ガラス

F35b\* 黒曜岩 長野県諏訪郡下諏訪町霧ヶ峰星ヶ塔産

F8 同 長野県小県郡和田村東餅屋(和田峠)産

F11 同 静岡県熱海市上多賀赤根崎産

これらのうち JG-1, JB-1 についての岩石学的特徴は安藤ほか (1972, 1977) の示す文献に, 化学成分については ANDO *et al.*, (1974) にまとめられている。また F35b, F8 採集地付近の地質説明は山崎ほか (1976) に, F11 については久野 (1952) にある。またこれらの黒曜岩のウラニウム含量は鈴木 (1969, 1970) により石器の原産地推定の検討として, フィッシュン・トラック年代とともに測定されたことがある。

さらに測定のための標準試料として NBS-RSM 612 を用いた。この標準ガラスに関するデータは, NBS (1972), CARPENTER (1972) によると次のとおりである。

NBS-RSM 612 ( $\delta=2.55 \text{ g/cm}^3$ )

主成分:  $\text{SiO}_2$  72%,  $\text{CaO}$  12%,  $\text{Na}_2\text{O}$  14%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2% (他に35元素が 50 ppm を目標として加えられている)

ウラニウム含量:  $37.38 \pm 0.08 \text{ ppm}$  ( $^{235}\text{U}=0.2392\%$ ), natural abundance  $238/235=137.88$  に換算すると 12.45 ppm

トリウム: 37.79 ppm

## 3. 測定方法

分析方法の原理を簡単にまとめると次のようになる。 $^{235}\text{U}$  は原子炉における熱中性子照射により核分裂反応をおこし, 核分裂片の飛跡(トラック)をポリカーボネートフィルム, 白雲母などの上に形成する。このトラックは化学的処理(エッチング)により拡大され, 巾  $1 \mu$ , 長さ  $10 \mu$  程になり光学顕微鏡下でも観察しうるので, このトラック数を計数し, そのトラック密度からウラニウムの含量を決定する。

すなわち, アボガドロ数  $A$ , ウラニウムの原子量  $W$ , 試料物質の密度  $d$ , ウラニウム235の同位体存在比  $I_{235}$ , 試料中の核分裂片の飛程  $R$ , トラック生成の臨界入射角度  $\theta_c$ , 熱中性子線量  $\phi$ ,  $^{235}\text{U}$  の

\* 鈴木 (1977) の MSI にほぼ相当する。

核分裂反応断面積  $\sigma$  とするとき、試料中のウラニウム含量  $C$ 、誘導核分裂片トラック密度  $\rho_i$  は、

$$\rho_i = Cd I_{235} \frac{A}{W} \phi \sigma \frac{R}{2} \cos^2 \theta_c$$

で表わせる。

これらのなかで  $I_{235} = 7.2005 \times 10^{-3}$ ,  $\sigma = 582.2$  barn と定められているほか、 $d$ ,  $\phi$  は実測しうる値であるが、 $R$  は未だ不確かな点が多い。そこでウラニウム含量を、 $R$  の理論式より推定される計算値のみで求める方法 (NISHIMURA, 1970) のほかに、シリカゲルなどに既知量のウラニウムを添加して標準検量線をえがいて測定する方法 (橋本ほか, 1970)、試料自体に既知量のウラニウムを添加する内部標準法 (YABUKI, 1971) などが試みられている。

ここでは NBS 612 の標準ガラスと JG-1, JB-1 との比較が未検討のまま残されているので、これを試み、あわせて前述の黒曜石試料を検討する。

ここに測定試料 ( $x$ ) と標準試料 ( $s$ ) のウラニウム含量  $C$ 、トラック密度  $\rho$ 、トラックの飛程  $R$  における関係は、

$$C_x = \frac{\rho_x}{\rho_s} C_s \frac{R_s}{R_x}$$

と表わすことができる。

この場合一般の岩石試料の bulk のウラニウム含量を求めるには粉末として用いることになるが、ガラスの場合、充分均一に分布しているならば研磨面を用いることができる。そこで NBS 標準ガラスは粉末とせず、二次標準試料として F35b を用いてこの粉末によるトラック密度を検討し、他の黒曜石試料の粉末および研磨面でのトラック密度との関係を求めて検討した。この天然のガラスである黒曜石試料 F35b は標本的規模ではウラニウムの分布は充分に均一であり、通常の照射実験での標準試料としての使用に適しているといえる。

実験はほぼ橋本ほか (1970) に近い方法により次の順序でおこなった。

- 1) 標準ガラス試料および黒曜石試料の一部は 1 cm 四方、厚さ数 mm 程度の大きさのものを 21 mm  $\phi$  の円筒形状のポリエステル樹脂中に包埋 (Fig. 1A) し、3, 1, 0.3  $\mu$  のダイヤモンドペーパースト、0.06  $\mu$  のアルミナで研磨したのち、ポリカーボネート等検出材を重ね合わせて照射用試料とする。
- 2) 試料をメノウ乳鉢で充分細い (250メッシュ以下) 粉末として、20 mg ほどを量り取る。
- 3) ポリエチレン板 (1 mm 厚) を 1.5 cm 四方に切りとり、両面接着テープを貼り合わせて 9 mm  $\phi$  の孔をポンチで打ちぬく。これをポリ

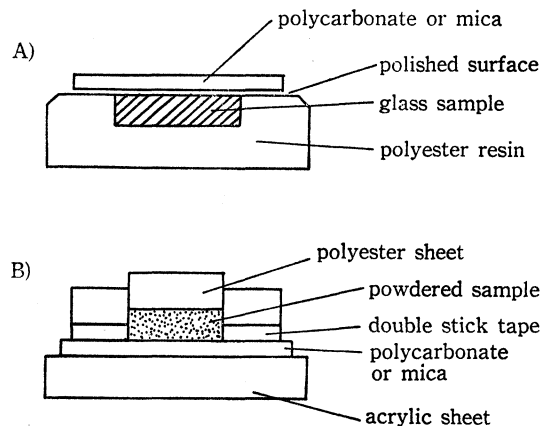


Fig. 1. Sample preparations for the irradiation.

カーボネートフィルム（テイジン・パンライト，0.015 mm 厚）に重ねあわせる。

4) アクリル板上においた (2) の“容器”中に試料を入れ，ガラス棒でおしかためたのち，打ちぬいたポリエチレン板をふたとして，セロテープで固定し照射試料とする (Fig. 1B)。

5) これらの試料をいくつかまとめ，間に4~5個の標準ガラス試料をはさんで照射用キャプセルに詰める。

6) 原子炉（立教大学原子力研究所 TRIGA MARK II 回転試料棚， $\phi_{th} \approx 5.0 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2$ ）で1時間を標準とし30分~2時間の間で時間を調整して照射し，2週間ほど冷却する。

7) ポリカーボネートフィルムをはがし，希塩酸等で洗條後，6N NaOH (60°C) 15分を標準としてエッチングし，中和してエッチングを中止したのち400倍光学顕微鏡下で計数する。ガラス試料の場合はそれ自体を HF 46% 20°C でエッチング (F35b で15~20秒間) して観測することも可能である (Plate 1)。

#### 4. 測定結果および考察

霧ヶ峰産黒曜石 F35b と NBS-RSM 612 とにインド産白雲母を重ねあわせて得られたそれぞれの

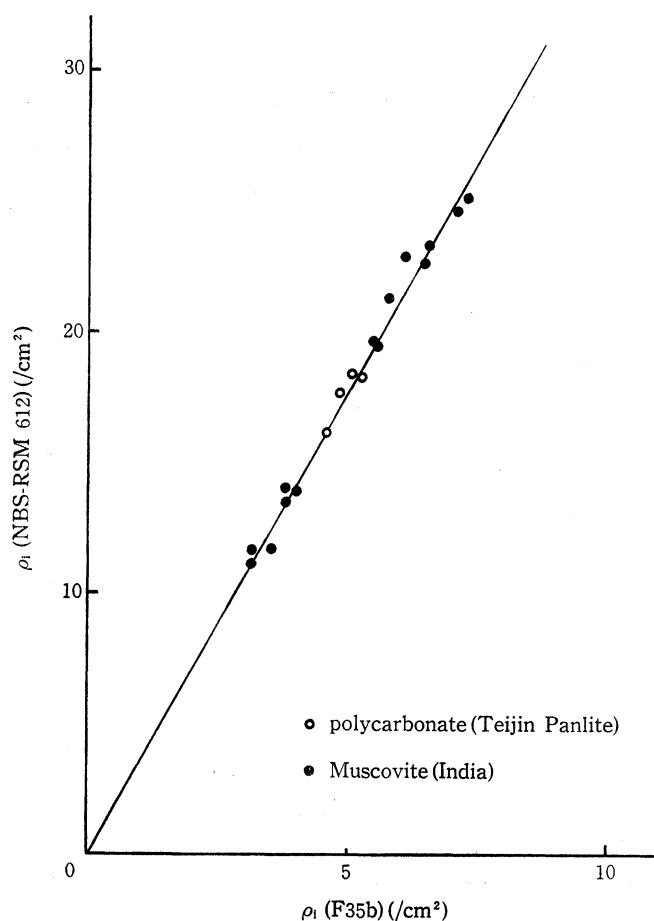


Fig. 2. Relation of induced track density of the external detector between NBS-RSM 612 and F35b glasses.

のトラック密度を，照射キャプセル内での位置補正（直線として近以）し，熱中性子線量同一とした場合の比較（個々のデータは省略）を Fig. 2 に示した。これを見ると極めて良い直線性が得られている。鏡下における個々の計数値の検討によるウラニウム分布の均一性の確認とを合わせると F35b-NBS 612 の関係は良い再現性をもっていることになる。

またポリカーボネートフィルムを検出材とした場合もほとんど差が認められなかった。ポリカーボネート等が  $\gamma$  線でフェイディングをおこすことが知られているが，この程度の照射線量で，しかも比較する両方の試料とも同一種類の検出材を使う限りその影響は無視しうることを示している。

したがって Fig. 2 の結果から，

$$\rho_{NBS612} = 3.549 \rho_{F35b}$$

となり, HURFORD and GLEADOW (1977) の  $\phi = 6.62 \times 10^9 \rho_{NBS612}$  にもとずけば,

$$\phi = 2.349 \times 10^{10} \rho_{F35b}$$

となる。

次に他の火山ガラス試料 (F8, F11) もあわせて, 研磨面における場合と粉末にした場合の検討 (Table 1) を試みたが, その結果は Fig. 3 に図示した。これを見ると  $\rho$  (powdered sample) = 0.959  $\rho$  (polished sample) となり, ほぼ 1:1 の関係が成立し, 粉末化した場合も, 固く詰めれば見かけの密度の変化は大きくないようにみえる。

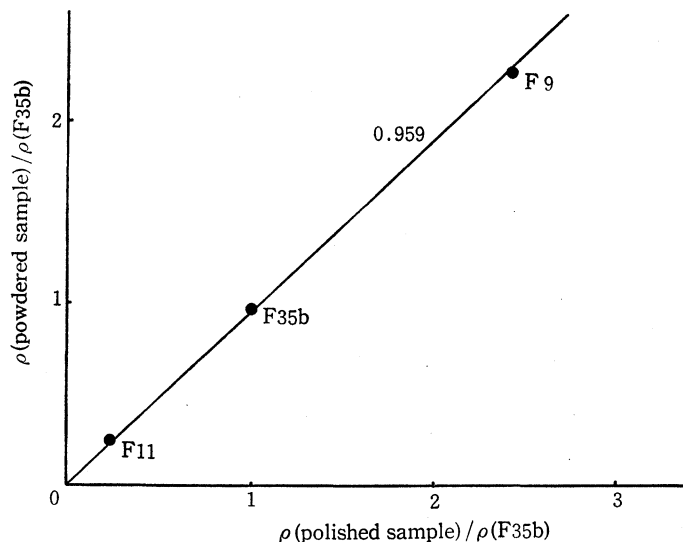


Fig. 3. Relation of induced track density in polycarbonate film between the powdered and polished samples.

Table 1. Fission-track analytical data.

Sample	Reactor Run No.	Track density ( $\rho \times 10^4 / \text{cm}^2$ )	Total No. counted	Correlated track density of F35b ( $\rho_{F35b} \times 10^4 / \text{cm}^2$ )	$\rho / \rho_{F35b}$	Uranium Contents (ppm)
JG-1	R39	4.10 $\pm$ 0.09	2093	5.62	0.730	3.07 (3.20)**
	"	4.06 $\pm$ 0.10	1714	4.46	0.910	
	R37	0.699 $\pm$ 0.044	257	4.41	0.987	
	Average				0.876	
JB-1	R40	7.27 $\pm$ 0.14	2725	15.7	0.463	1.53 (1.59)**
	"	6.37 $\pm$ 0.14	2170	13.4	0.475	
	R37	0.28 $\pm$ 0.3	98	0.76	0.37	
	Average				0.436	
F35b	R35	3.40 $\pm$ 0.10	1251	3.32	1.02	3.39
	"	3.48 $\pm$ 0.10	1303	3.47	1.00	
	R39	5.00 $\pm$ 0.11	2147	5.67	0.88	
	R40	15.2 $\pm$ 0.20	5708	15.8	0.96	
	Average				0.967	
F35b(s)*	Average				1.001	3.51
F9	R35	8.26 $\pm$ 0.15	3208	3.67	2.28	8.00
F9(s)*	"	8.96 $\pm$ 0.13	5127	3.70	2.42	8.49
F11	R35	0.991 $\pm$ 0.054	337	3.86	0.257	0.902
F11(s)*	"	0.906 $\pm$ 0.033	740	3.89	0.233	0.817

\* determined on the polished surface  
 \*\* corrected with the apparent density

これらの実験事実から Table 1 に示した JG-1, JB-1 および F35b, F8, F11 の火山ガラス試料のトラック密度は NBS 612 のデータと直接比較できることとなり、その見積られるウラニウム含量は Table 1 の右欄に示す通りである（充填密度を補正した値を括弧内に示す）。ただしトラックの飛程  $R$  は物質の密度に関係して異なるのでみかけの含量を与えていることになるが、今回の測定では密度の大きく異なる試料ではないので  $R$  はすべてほぼ等しいとし、その影響は考慮していない。

JG-1, JB-1 における測定結果はそれぞれ 3.20, 1.59 ppm であり、既報のフィッション・トラック法によるウラニウム含量 JG-1 : 3.3 ppm, JB-1 : 1.8 ppm (NISHIMURA, 1970), JG-1 : 3.5 ppm, JB-1 : 2.0 ppm (橋本ほか, 1970) と良い一致を示しているばかりでなく他の方法による値を含めた平均値 (ANDO *et al.*, 1975 ほか) とも良い一致を示した。ただ JG-1 では Plate 1 に示す通り十分に微粉末となり得なかったウラニウム含量の高い鉱物（おそらくジルコン）の影響で全体としては低く見積っている可能性もある。JB-1 ではその問題はほとんどないから多くのデータが一致して示すような値となっている。

従来 JG-1, JB-1 のウラニウム含量のデータは ANDO *et al.*, (1975) にまとめているように JG-1 で 2~5.0 ppm, JB-1 で 1.5~2.0 ppm の範囲にあり、その平均値はそれぞれ 3.4, 1.8 ppm である。その後の報告値 (RANKIN; 1976, ROWE and HERNDON; 1976a·b; 桐山; 1979) を加えると JG-1 は 1.8~5.0 ppm となるが JB-1 は前述の通りの範囲であり、それぞれの平均値はほとんど変わらない。このように JB-1 についての報告値はほぼ一致しているが、JG-1 では差が大きく、JG-1, JB-1 あわせて測定された場合の相関度も低い。

F35b, F8, F11 の黒曜石のウラニウム含量はそれぞれ 3.51, 8.49, 0.817 ppm と測定された。これらの岩石試料に関する従来測定は鈴木 (1969, 1970) による値のほかは知られていないが、今回得られた結果はこれらの値より全体的にやや高めである。すなわち同一試料ではないが同一岩体から得られたと思われる鈴木 (1969, 1970) によるウラニウム含量は F8, F11 につきそれぞれ 6.8, 0.61 ppm であり、ほぼ同一の試料である F35b については 3.2 ppm となっている。F8, F11 の今回のデータはこれらに比べ20%以上高めである。ただし鈴木 (1969, 1970) はガラス基質についてのみおこなっているのに対し、今回の場合は全含量であり、F11 などではとくに包有物も多いのでウラニウムに富むアパタイト、ジルコンなどの影響も考慮しなければならない。しかし F35b ではほとんどそのような影響は考えられない。

フィッション・トラック法を年代測定に用いるときは測定試料の幾可因子などは相殺しうる場合が多いが、標準ガラスなどによる熱中性子線量測定において一回は絶対量の測定をおこなわなければならない。このためそれぞれの研究室間において同一試料の年代・ウラニウム含量の検討がなされる必要があるが、その際天然のガラスである黒曜石のなかにも F35b など適当な試料があり、この目的でさらに今後多くの検討が加えられることが望まれる。

謝辞 旧東京教育大学理学部地質学鉱物学教室在学中より御指導いただいている筑波大学名誉教授渡部景隆先生，原子炉照射に際しお世話下さった立教大学原子力研究所戸村健児教授，原稿を検討して下さった鹿児島大学教育学部高橋秀夫教授， JG-1, JB-1 試料を下さった地質調査所安藤厚博士，これらの方々に深甚の謝意を表する。

## 文 献

- 安藤 厚，倉沢 一，大森貞子，竹田栄蔵 (1972) 地球化学的標準試料 JG-1 JB-1 とその化学成分. 地質ニュース, no. 212, 8-13.
- Ando, A., Kurasawa, H., Ohmori, T. and Takeda, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. Jour.*, **8**, 175-192.
- , ———, ———, 寺島 滋, 井波和夫 (1977) 地球化学的標準試料④ GSJ JG-1 JB-1 の化学成分, その2. 地質ニュース, no. 277, 10-14.
- Carpenter, S. (1972) Determination of trace concentration of boron and uranium in glass by the nuclear track technique. *Anal. Chem.*, **44**, 600-602.
- Fisher, D. E. (1975) Geoanalytic applications of particle tracks. *Earth-Science Reviews*, **11**, 291-335.
- Fleischer, R. L., Price, P. B. and Walker, R. M., (1975) *Nuclear Tracks in Solides: Principles and Applications*. 605 p. Univ. of California Press, Berkeley.
- 橋本哲夫, 林 正寿, 岩田志郎 (1970) 核分裂片飛跡法による岩石中のウラン定量. *分析化学*, **19**, 1538-1543.
- Hurford, A. J. and Gleadow, A. J. W. (1977) Calibration of fission track dating parameters. *Nucl. Track Detection*, **1**, 41-48.
- 桐山哲也 (1979) 陰イオン交換分離—アルセナゾ III 吸光光度法によるケイ酸塩岩石中のジルコニウム, ウランの定量. *日本化学会誌*, 1979, no. 11, 1609-1611.
- 久野 久 (1952) 7万5千分の1地質図幅「熱海」および同説明書. 地質調査所.
- Naeser, C. W. and Cebula, G. T. (1978) Fission-track dating of apatite and zircon: an interlaboratory comparison. USGS Open-File Report 78-107, 1-12.
- National Bureau of Standards (1972) Certificate of analysis: SRM 612, 613.
- Nishimura, S. (1970) The determination of uranium content of standard rocks by fission-track registration in muscovite. *Radioisotopes*, **19**, 30-32.
- Rankin, P. C. (1976) Analysis of JG-1 and JB-1 by spark source mass spectrometry. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **82**, 215-217.
- Rowe, M. W. and Herndon, J. M. (1976 a) Uranium in NIMROC standard igneous rock samples. *Geochem. Jour.*, **10**, 219-221.
- and ——— (1976 b) Uranium in rock standards JG-1 and JB-1. *Ibid.*, **10**, 163-164.
- 阪上正信 (1973) 粒子トラックとその応用. 206 p. 南江堂, 東京.
- , 中西 孝 (1980) 粒子トラック法. *化学総説* no. 29 (核現象と分析化学), 7-26.
- 鈴木正男 (1969) フィッション・トラック法による黒曜石の噴出年代とウラン濃度の測定 (第 I 報)——石器時代黒曜石製石器の原産地推定に関する基礎的研究——. *第四紀研究*, **8**, 123-130.
- (1970) 同. (第 II 報)——本州中部, 伊豆諸島産出の黒曜石について——. *第四紀研究*, **9**, 1-6.
- (1977) フィッション・トラック法による年代測定. *化学の領域*, **31**, 789-798.
- Yabuki, H. (1971) Fission track analysis of uranium in manganese nodules collected from Pacific Ocean floor. *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, **65**, 100-104.

