## 平成 29 年度

## 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に 関する技術開発事業

## 地質環境長期安定性 評価確証技術開発

### 付録集

- 付録1 後背地解析技術開発別添資料
- 付録2 レーザーアブレーション付き誘導結合プラズマ質量分析計を用いた炭 酸塩鉱物の分析手法の開発
- 付録3 炭酸塩鉱物及びその包有鉱物を用いた微小領域分析手法の開発
- 付録4 「地質環境長期安定性評価確証技術開発委員会」の開催実績

## 平成 29 年度

# 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に 関する技術開発事業

# 地質環境長期安定性 評価確証技術開発

## 付録1

# 後背地解析技術開発 別添資料

### 平成 30 年 3 月

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

### 別 添 資 料 目 次

ルートマップ、地質柱状図	1
帯磁率異方性測定結果1	2
テフラ分析結果	7

※ 各地点の位置については、報告書本文の図 3.1-16 を参照。

# ルートマップ、地質柱状図



※ 帯磁率異方性測定結果図の K1 は最大軸、K2 は中間軸、K3 は最小軸をそれぞれ示す。

TKB1 地区 地質柱状図





付 1-3





N22E, 28E bedding plane wave ripple, TKB2-6) chert, sandstone, felsic tuff, felsic volcanics (weathered), silt ø<3 cm, subrounded, oblate to spherical, poorly sorted











付 1-8



#### TKB7 地質柱状図



付 1-10



# 带磁率異方性測定結果



#### TKB1-1 带磁率異方性測定結果



#### TKB1-1 带磁率異方性測定結果(走向傾斜補正後)



#### TKB2-1 带磁率異方性測定結果













付 1-15



#### TKB2-3 带磁率異方性測定結果





付 1-16



#### TKB2-4 带磁率異方性測定結果







#### TKB3-1 带磁率異方性測定結果







#### TKB3-2 帯磁率異方性測定結果





付 1-19











#### TKB7-1 带磁率異方性測定結果



#### TKB7-1 带磁率異方性測定結果(走向傾斜補正後)



#### TKB7-2 带磁率異方性測定結果







#### TKB8-1 帯磁率異方性測定結果













#### TKB8-3 帯磁率異方性測定結果







#### TKB8-4 帯磁率異方性測定結果





# テフラ分析結果



レーザーアブレーション付き誘導結合プラズマ 質量分析計を用いた炭酸塩鉱物の分析手法の開発

### 平成 29 年度共同研究報告書

### 平成 30 年 1 月

国立大学法人東京大学 株式会社京都フィッション・トラック 国立研究開発法人海洋研究開発機構 学校法人学習院大学 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

1. 概要	1
1.1 共同研究件名	1
1.2 研究目的	1
1.3 実施期間	2
1.4 本報告書における元素・同位体・年代などの記載法	2
2. 研究内容	2
2.1 研究概要	2
2.2 共同研究内容	4
3. 研究成果	5
3.1 有望標準試料の選定と評価(WC-1 と CFC の比較)	5
3.2 人工的な標準試料の合成と評価	12
3.2.1 沈殿法による炭酸カルシウム(方解石)粉末の合成	12
3.2.2 非晶質炭酸カルシウム法による方解石結晶の合成及び均質性の評価	13
3.3 示準化石試料(ウミツボミ:339-318 Ma)の U-Pb 年代測定	16
4. まとめ	21
引用文献	22

目 次

図目次

义	2.1-1 LA による試料導入法を有する ICP 質量分析法の概念図	3
义	3.1-1 方解石粒子試料 CFC の同位体イメージング結果	6
义	3.1-2 方解石試料 WC-1 の同位体イメージング結果	7
义	3.1-3 CFC 粒子の U-Pb 同位体分析結果	11
义	3.1-4 WC-1 の U-Pb 同位体分析結果	11
义	3.2-1 電気炉による方解石ペレット加熱処理の模式図	13
义	3.2-2 非加熱・加熱処理した合成方解石ペレット試料 Gcc-003 の表面 SEM 観察像	≹13
义	3.2-3 樹脂包埋した合成方解石試料 Gcc-003 の二次元同位体分布図	13
义	3.2-4 非晶質炭酸カルシウム法(ACC 法)による方解石の合成実験	14
义	3.2-5 合成した非晶質炭酸カルシウム (ACC) の XRD パターン	15
义	3.2-6 ACC 法で合成した U-Pb 添加方解石試料とその分析結果	15
义	3.3-1 ウミツボミ試料の同位体イメージング結果	17
义	3.3-2 NIST ガラス(一次標準試料)及び WC-1(二次標準試料)を用いた U-Pb 年代補	j正法20
义	3.3-3 WC-1 及びウミツボミ( <i>Pentremites</i> sp.)の U-Pb 同位体分析結果	20

付 2-i

### 表 目 次

表	1.4-1 本報告書で記述する元素	.2
表	3.1-1 CFC 粒子と WC-1 の同位体イメージング分析でのレーザー・キャリアガス条件	.5
表	3.1-2 海洋研究開発機構における CFC と WC-1 の U-Pb 同位体分析の機器条件	.9
表	3.1-3 日本原子力研究開発機構における CFC と WC-1 の U-Pb 同位体分析の機器条件.1	10
表	3.3-1 ウミツボミ試料の同位体イメージング分析でのレーザー・キャリアガス条件1	17
表	3.3-2 海洋研究開発機構におけるウミツボミ試料の U-Pb 年代測定の機器条件	19

#### 1.1 共同研究件名

レーザーアブレーション付き誘導結合プラズマ質量分析計を用いた炭酸塩鉱物の分析手法の開発

#### 1.2 研究目的

わが国の高レベル放射性廃棄物の地層処分計画を円滑に進めていくためには、処分事業や安全 規制の基盤となる技術を整備・強化していくための研究開発を着実に行う必要がある。地層処分 の実施においては、地層処分システムの長期的な変化をモデル計算によって予測・評価しつつ、 その結果に基づいてシステムの性能や安全性の判断を行うことになる。日本原子力研究開発機構

(以下、「原子力機構」という)が、経済産業省から受託して実施する「地質環境長期安定性評価 確証技術開発」では、モデルを構築していくうえで必要となる情報やモデルの検証に用いるデー タを取得するための革新的な要素技術の開発として、炭酸塩鉱物を対象とした年代測定などの測 定技術の開発を進めている。炭酸塩鉱物は地質環境に普遍的に存在するため、開発した測定技術 はモデルの構築や検証にあたって適用できる範囲が極めて広い。

分析対象となる割れ目や断層を充填している炭酸塩鉱物は、脈状や網状であることが多く、さらに累帯構造を形成していることもある。このことから、炭酸塩鉱物の元素組成や鉱物生成時の酸化還元電位などの地球化学的特性及び鉱物の生成された年代を取得するためには、非常に微小な領域を分析する必要がある。この課題を解決するため、本共同研究では、レーザーアブレーション(以下、「LA」という)付き誘導結合プラズマ質量分析計(以下、「LA-ICP 質量分析計」という)を用いた、炭酸塩鉱物の微小領域の元素及び同位体分析手法を開発する。LA-ICP 質量分析計を用いることで、数+µm 以下の試料領域の分析が期待できる。

対象とする試料をレーザーで融解分離(アブレーション)する場合、鉱物物性の違いや元素の 揮発性などに起因してアブレーション効率が著しく異なるため、未知試料の分析を行う際には、 その未知試料と同じ鉱物を標準試料として選定することが求められる。しかし、国際的に認めら れた炭酸塩鉱物の標準試料は未だ報告されていないため、手法の開発のためには標準試料の選定 が最優先の課題である。また、炭酸塩鉱物について、微量元素を含めた二次元の元素分布を把握 することで、LA-ICP 質量分析計による局所領域分析の分析箇所の選定や元素・同位体に関して 均質性の評価が可能となる。

国立大学法人東京大学(以下、「東京大学」という)は、鉱物のウラン-鉛年代測定に特化した LA-ICP 質量分析計を所有し、これを活用した年代測定技術の開発を行っている。また主要元素、 微量元素の二次元情報が得られる高速元素イメージングに関する技術開発を進めており、この技 術は本共同研究において炭酸塩鉱物の地球化学的特性の把握や放射年代測定において重要な分析 ツールとして利用できる。株式会社京都フィッション・トラック(以下、「京都フィッション・ト ラック」という)は、本共同研究の重要課題となっている炭酸塩鉱物の標準試料の選定において 必要な研究実績及び知見を有する。国立研究開発法人海洋研究開発機構(以下、「海洋研究開発 機構」という)は、LA-ICP 質量分析計を用いた鉱物の各種年代測定や高精度な同位体比の測定 に関する技術開発を実施しており、測定技術に関する知識、経験を有している。また、一般に空 気洗浄度の高いクリーンルームを必要とする鉛同位体の湿式法による同位体分析も実施しており、 本共同研究において、湿式法により得られるデータとLA-ICP 質量分析法によるデータを比較す ることができるため、手法の評価及び高度化が期待できる。学校法人学習院大学(以下、「学習院 大学」という)は、希土類元素などの微量元素を高感度に分析可能なトリプル四重極 ICP 質量分 析計を所有し、高精度かつ高確度な微量元素の定量分析を行うことができる。また、国内でも数
少ない炭酸塩鉱物の人工作製を実施している研究機関であるため、均質な標準試料の候補試料を 得ることが期待できる。原子力機構は、鉱物の放射年代測定法の開発や炭酸塩鉱物を利用した地 下水の地球化学特性の推定などの研究実績を有する。さらに原子力機構には、試料の主要元素組 成及び結晶構造などを把握するための装置を所有しているため、年代測定に必要な同位体分析だ けでなく、対象試料の化学的特徴を総合的に把握することが可能である。

以上の研究機関と本共同研究を行うことにより、LA-ICP 質量分析計を用いた炭酸塩鉱物の放 射年代測定技術の開発を効果的に進めることができる。

# 1.3 実施期間

平成 29 年 8 月 5 日~平成 30 年 1 月 31 日

#### 1.4 本報告書における元素・同位体・年代などの記載法

以下、本報告書で記述する元素は表 1.4·1 の通り原則として元素記号を用いて表記する。核種 や同位体など、質量数を表示する必要がある場合は、慣例に従い、質量数を元素記号の左上付で 表記する。ただし、単体、化合物やイオンなどの場合は、元素記号を用いずに元素名で記す場合 がある。年代値の表記には、Ma(Mega annum: 100万年前)単位を用いる(例: 100 Ma = 1 億年前)。年代誤差については、特に断りのない限り 1oで表記する。

				-	
元素名	元素記号	元素名	元素記号	元素名	元素記号
水素	Н	塩素	Cl	水銀	Hg
ヘリウム	He	アルゴン	Ar	鉛	Pb
炭素	С	カルシウム	Ca	トリウム	Th
窒素	Ν	ニッケル	Ni	ウラン	U
酸素	О	ストロンチウム	Sr		
ナトリウム	Na	バリウム	Ba		

表 1.4-1 本報告書で記述する元素

# 2. 研究内容

#### 2.1 研究概要

炭酸塩鉱物は岩種や岩盤の形成過程に依存せずに、岩盤中に普遍的に産出する鉱物であるため (西本ほか, 2008<sup>1</sup>); Nishimoto and Yoshida, 2010<sup>2</sup>); Iwatsuki and Yoshida, 1999<sup>3</sup>); Yoshida et al., 2000<sup>4</sup>); 吉田, 2012a<sup>5</sup>); Ono et al., 2016<sup>6</sup>)、汎用的な古環境指標物質として利用可能である。 炭酸塩鉱物から得られる情報に基づき、現在は直接確認することができない過去の様々な地質環 境を推測することは、長期的な地質環境変動モデルの構築に大きく寄与すると考えられる。

長期的な地質環境変動モデルを構築する際は、地下水やガスの通路となり得る高透水性の地質 構造(透水性割れ目や断層など;Yoshida et al., 2000<sup>4</sup>);舟木ほか,2009<sup>7</sup>)を把握したうえで、 その長期的な発達過程を推定することが重要となる。数十万年という時間スケールで割れ目の発 達過程を推定するためには、割れ目やシーリングなどの形成・発達履歴に関する情報を収集し、 割れ目近傍の環境変化を推定する必要がある(吉田編,2012b<sup>8</sup>)。割れ目の形成・発達履歴を推定 するうえで、割れ目充填鉱物は有用である(石橋ほか,2014<sup>9</sup>)。例えば、西本ほか(2008)<sup>1)</sup>や Nishimoto and Yoshida (2010)<sup>2)</sup>では、割れ目充填鉱物の産状や晶出温度から、割れ目の形成・発 達履歴が議論されている。また、断層の活動性を評価することは地層処分システムの安全評価を 行ううえで最も重要な課題の一つであるが、有用な評価手法の一つとして、断層に伴う割れ目を 充填する炭酸塩鉱物(例えば、方解石やアラレ石)の年代測定が挙げられる(例えば、柴田・高 木, 1988<sup>10</sup>; Vargas et al., 2011<sup>11</sup>); Yamasaki et al., 2013<sup>12</sup>; Nuriel et al., 2012<sup>13</sup>)。地下環境に おいて、炭酸塩鉱物が地下水から段階的に成長した場合、一般に、その内部には微細な累帯構造 が形成される。また、地下水の微量元素組成が変化した場合、累帯間で微量元素組成に違いが生 じる。つまり、累帯構造内のレイヤーごとに、形成順序や生成環境などの「地質学的な意味合い」 が異なるため、レイヤーごとの微小領域における精度の高い分析手法の確立が課題となる。

LA-ICP 質量分析法は、微小領域の元素・同位体分析手法として用いられている(例えば、Gray、 1985<sup>14</sup>; 河口·中原編, 1994<sup>15</sup>; Hattendorf et al., 2003<sup>16</sup>; Günther and Hattendorf, 2005<sup>17</sup>; 大 野・平田, 2004<sup>18</sup>; 平田ほか, 2004<sup>19</sup>; Hirata and Miyazaki, 2007<sup>20</sup>; 平田・牧, 2011<sup>21</sup>)。LA は、 固体試料(あるいは液体試料)に高出力レーザーを照射することで、試料を爆発的に気化あるい はエアロゾル化する手法である。LA はエネルギー(厳密にはエネルギー密度あるいはフルエン ス: J cm<sup>-2</sup>) に閾値がある現象であり、レーザー出力がある値を超えると試料構成成分が爆発的 に気化するとともに一部の元素はイオン化される(閾値は物質、レーザー波長、レーザーパルス 長さに依存する)。また固体構成成分の爆発的な気化に伴い試料の一部は機械的に破壊されエア ロゾル化される(図 2.1-1)。レーザーが照射された局所部分では試料は非常に高温に加熱され る(10.000℃以上)。レーザー照射部分では試料は非常に高温に加熱されるが、アブレーション 地点から離れると断熱膨張あるいは熱拡散により急激に温度が低下し、生成したイオンあるいは 蒸気は再凝縮し、独自にナノ粒子を形成するか、あるいは LA により生成した試料破片の表面に 吸着(凝縮)される。このため、LA では原子レベル(蒸気)からナノ粒子、さらには数ミクロ ンを超える大きなものまで、広い粒度分布をもつエアロゾルが生成される。こうして生成された 試料エアロゾルをイオン源・励起源である ICP に導入することにより固体試料の化学組成・同位 体組成分析を行う方法が LA-ICP 質量分析法である。



図 2.1-1 LA による試料導入法を有する ICP 質量分析法の概念図

レーザー照射によって生成された試料蒸気やエアロゾルは、He キャリアガスによってプラズマ (ICP) へ導入され、ICP 内でイオン化された後、真空インターフェイスを介して質量分析部に 導入され、各イオンの質量に応じて分離・検出される。

LA-ICP 質量分析法では試料分解処理が不要であり、湿式分析と比較して簡便かつ迅速な元 素・同位体分析が可能である。さらに、湿式分析と異なり、溶媒に起因する様々な多元素イオン (例えば、O<sub>2</sub>+, ArO+, ArOH+, MH+など)の影響がない。また、試料に荷電粒子を照射する電子 プローブ微小分析法(EPMA)や二次イオン質量分析法(SIMS)と異なり、LA-ICP 質量分析法 では電荷を持たないレーザー光を用いることから、試料表面を伝導性膜で被覆する必要がない。 LA-ICP 質量分析法を用いて固体試料の元素組成・同位体組成分析を行う場合、レーザーが照射 される試料表面の元素・同位体組成と、プラズマに導入される試料(エアロゾル態)の元素・同 位体組成が一致することが望ましい。しかし、LA 法が実用化された当初から、LA で生じるエア ロゾル態試料の元素組成が、レーザー照射面の元素組成と異なることが指摘された(Arrowsmith, 1987<sup>22</sup>)。すなわち、LA-ICP 質量分析法では有意な元素分別が起こる(分別の程度は、元素の 種類、試料の組成や状態に依存する)。この原因としては、LA 過程(エアロゾル生成過程)、 エアロゾル輸送過程、ICP 内でのイオン化過程、質量分析計内でのイオンの透過効率が関係して いる(例えば、Jackson and Günther, 2003<sup>23</sup>; Kuhn et al., 2007<sup>24</sup>; Kimura et al., 2016<sup>25</sup>)。 これらは相互に関連しており、各々の影響を独立に評価することは難しいが、個々の過程が、あ る共通した要因で元素分別の原因になっていることも明らかになってきた。したがって、LA-ICP 質量分析法を用いて正確な元素分析・同位体分析を行うためには、LA 過程で生じる元素分別を 極力低減するか、あるいは適切な固体標準試料(分析試料と同じマトリクス組成をもつ標準試料) で校正する必要がある。現在、様々な化学組成の固体標準試料が製造・配布されているが、適切 な標準試料が入手できない場合、上記のような元素分別をできるだけ低減させる手法が必要とな る。

本共同研究では、代表的な炭酸塩鉱物である方解石(CaCO<sub>3</sub>)について、LA-ICP 質量分析法 による U-Pb 年代測定を実用化することを目標としており、これには <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比が既知の方解 石標準試料が必要となる。加えて、同位体分析精度の飛躍的向上及び分析時間の短縮が必要であ ることから、多重検出器(multiple collector)を備えた超高感度 ICP 質量分析計が必要となる。 この種の分析では、検出器間の感度差(増倍率の差異)が大きな系統誤差となり得るため、標準 試料を用いた <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比の校正が必要となる。以上のことから、本手法で用いられる標準試料 の「質」が年代測定の精度・確度を左右する。

# 2.2 共同研究内容

本共同研究では、LA-ICP 質量分析による方解石(CaCO<sub>3</sub>) 試料の U-Pb 年代測定の実用化に 向けて、様々な標準物質の選定と開発を行った。平成 28 年度は、湿式 U-Pb 同位体分析により年 代測定された方解石試料 CFC(米国南西部 Delaware 盆地にある上部ペルム系 Castile 層から採 取された海水蒸発岩の中の方解石: 251.5±1.4 Ma; Becker et al., 2002<sup>26</sup>)) が標準物質として有 望であることを確認するとともに、方解石標準試料の人工作製も試みた(日本原子力研究開発機 構, 2017<sup>27</sup>)。一方、Roberts et al. (2017)<sup>28</sup>)において、LA-ICP 質量分析による方解石試料の U-Pb 年代測定のための標準物質として、米国南西部 Delaware 盆地にある上部ペルム系石灰岩脈から 採取された Walnut Canyon 方解石(以下、「WC-1」という)が提唱された(U-Pb 年代 = 254.6±0.6 Ma)。そこで、平成 29 年度は WC-1 試料を入手し、LA-ICP 質量分析法を用いて、WC-1 と CFC の両者に対して同位体イメージング分析及び U-Pb 同位体分析を実施し、両者の結果を比較する ことで、これらの標準物質としての有用性を評価した。また、方解石標準試料の人工作製に関し ては新手法を試みた。そして、LA-ICP 質量分析による方解石試料の U-Pb 年代測定のための標 準試料として、より有用であると判断された WC-1 を用いて、方解石質の示準化石試料(ウミツ ボミ;推定年代 = 339~318 Ma) の U-Pb 年代測定を実施した。

#### 3. 研究成果

## 3.1 有望標準試料の選定と評価(WC-1 と CFC の比較)

CFCの産状は厚さ0.5~1 mm以下の層状で、より厚みのある石膏層と互層をなしている(日本原子力研究開発機構,2017<sup>27)</sup>)。平成28年度は、この互層試料に対し、LA-ICP 質量分析法を用いた元素・同位体イメージングを行った結果、CFC 層のU濃度が有意に高くPb濃度は低いことが判明した(日本原子力研究開発機構,2017<sup>29)</sup>)。そこで、CFC 層に対し、LA-ICP 質量分析法による U-Pb 同位体分析を実施した結果、本手法による U-Pb 年代測定の標準試料として有望であることが示された(日本原子力研究開発機構,2017<sup>27)</sup>)。平成29年度は、上記の互層試料からCFC 粒子を分離し、LA-ICP 質量分析法を用いた元素・同位体イメージング及び U-Pb 同位体分析を実施し、より詳細な評価を行った。CFC 粒子試料の分離・調製は以下の手順で行った。まず、CFC-石膏互層試料を凍結粉砕した後、超純水で繰り返し洗浄し、乾燥後、実体顕微鏡下で100-200 µm 程度の大きさの CFC 粒子 (個々の粒子は数µm~数+µm 程度の方解石の集合体)を分離・採取した。採取した 100 個程度の CFC 粒子をペトロポキシ 154 で樹脂包埋し、表面を鏡面研磨したものを分析試料とした。WC-1 試料(British Geological Survey の Nick Roberts 博士より提供)は縦 9 mm×横 7 mm×厚さ 2 mm の矩形状の方解石試料である(Roberts et al., 2017<sup>28)</sup>)。この試料は樹脂包埋を施さず、表面を鏡面研磨したものを分析試料とした。

CFC 粒子及び WC-1の U-Pb 同位体分析を実施する前に、各試料表面の元素・同位体分布の取 得のために同位体イメージング分析を実施した。分析には、日本原子力研究開発機構・東濃地科 学センターの LA 装置 (Photon Machines 社製 Analyte G2) 及び ICP 四重極型質量分析計 (Agilent Technologies 社製 ICP-MS 7700)を用いた。この分析におけるレーザー・キャリアガ ス条件を表 3.1-1 に示し、結果を図 3.1-1 及び図 3.1-2 に示す。CFC 粒子及び WC-1 は <sup>43</sup>Ca 分 布に大きな不均一性が見られないことから、両者がほぼ方解石から成っていることが確認できる。 CFC 粒子については、U及び Pb の濃度分布に顕著な不均質は見られない(20 µm 程度の Pb 高 濃度部は 2、3 カ所見られる) (図 3.1-1)。これは、平成 28 年度に実施した CFC の U-Pb 同位体 分析の結果(日本原子力研究開発機構, 2017<sup>27)</sup>)と整合的であり、U-Pb同位体についてある程度 均質性の高い試料であることを示唆している。なお、CFC の U 濃度は Becker et al. (2002)<sup>26</sup>に より 4.55±0.07 ppm と求められている (<sup>205</sup>Pb-<sup>236</sup>U 濃縮同位体を用いた同位体希釈法による)。 この値は、7個の試料(個々の試料は CFC 粒子 70-90 mg からなる)の平均値と標準偏差であり、 この重量スケールでの高い均質性を示している。WC-1のU濃度分布にはかなりの不均質性が見 られる(図 3.1-2)。これは Roberts et al. (2017)<sup>28)</sup>が報告した WC-1 の U 濃度の不均質性(約 2.1~5.4 ppm)と整合的である。一方、<sup>238</sup>U 濃集部では概して、<sup>238</sup>U の娘核種である <sup>206</sup>Pb の濃 度が高く、<sup>206</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb 比も高い。このことは、WC-1 は全体として U-Th-Pb 壊変系について閉 鎖系が保たれていることを示唆している。

表 3.1-1 CFC 粒子と WC-1 の同位体イメ-	-ジング分析でのレーザー	・キャリアガス条件
------------------------------	--------------	-----------

分析試料	レーザー 形 [µm]	走査 速度 [μm s <sup>-1</sup> ]	繰り返し 周波数 [Hz]	エネルギ 一密度 [J cm <sup>-2</sup> ]	走査 線数	He キャリア ガス 1 [L min <sup>-1</sup> ]	He キャリア ガス 2 [L min <sup>-1</sup> ]	ICP-Ar キャリア ガス [L min <sup>-1</sup> ]
CFC 粒子	20×20 方形	25	10	4.6	31	0.85	0.15	0.95
WC-1	80×80 方形	100	10	4.6	92	0.85	0.15	0.95

※ He キャリアガス1と2はそれぞれ、LA 装置から ICP 質量分析装置への試料輸送を行う主要ガスと補助ガス であり、両者は ICP 導入直前で Ar キャリアガスと混合される。



図 3.1-1 方解石粒子試料 CFC の同位体イメージング結果

海水起源蒸発岩試料(右上写真)から方解石粒子試料(CFC)(左上写真)を分離し、その全 領域について同位体イメージングを行った。このような粒子試料十数個について LA-ICP 質量分 析法による U-Pb 同位体分析を行った。



図 3.1-2 方解石試料 WC-1 の同位体イメージング結果 試料写真(左上)中の赤色の方形で囲んだ領域について同位体イメージングを行った。更に、 白枠内の領域について LA-ICP 質量分析法による U-Pb 同位体分析を行った。

次に、CFC 粒子とWC-1 について、LA-ICP 質量分析計によるU-Pb 同位体分析を実施した。 取得データの再現性を検証するため、分析は海洋研究開発機構及び日本原子力研究開発機構・東 濃地科学センターの二か所で実施した。海洋研究開発機構ではLA 装置(OKLab 社製 OK-ExLA2000) とマルチコレクタ ICP 質量分析計(Thermo Fisher Scientific 社製 Neptune (modified))を組み合わせ、日本原子力研究開発機構・東濃地科学センターではLA 装置(Photon Machines 社製 AnalyteG2) とマルチコレクタ ICP 質量分析計(Thermo Fisher Scientific 社製 Neptune-*plus*)を組み合せて分析を行った。これらの分析における機器条件を表 3.1-2 及び表 3.1-3 に示す。元素分別効果を補正する標準試料には米国 National Institute of Standard and Technology(以下、「NIST」という)の標準ガラス SRM 612 及び SRM614 を用いた。これら の標準試料の <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比は Baker et al. (2004)<sup>30)</sup>の報告値(SRM612: 0.90745、SRM614: 0.87101)を用い、<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比はドイツ・Max Planck Institute for Chemistry の Geological and Environmental Reference Materials による濃度値(SRM612: Pb = 38.57 ppm 及び U = 37.38 ppm; SRM614: Pb = 2.32 ppm 及び U = 0.823 ppm)(Jochum et al., 2011<sup>31)</sup>)から算出した値

(SRM612: 0.25165; SRM614: 0.70166)を用いた。CFC 粒子と WC-1 の分析結果を Tera-Wasserburg コンコーディア図にした結果をそれぞれ図 3.1-3 と図 3.1-4 に示す。CFC の 初生 Pb 同位体比は 207Pb/206Pb = 0.86 と推定されるので(Becker et al., 200226))、CFC 粒子デ ータの回帰直線のY軸切片としてこの値を採用した。WC-1の初生Pb同位体比は207Pb/206Pb = 0.85 と推定されるので(Roberts et al., 2017<sup>28</sup>)、WC-1 データの回帰直線の Y 軸切片としてこ の値を採用した。これらの分析の標準試料として用いた標準ガラスは化学組成・結晶構造が分析 試料(方解石)と全く異なるため、マトリクス効果(分析試料と標準試料の間の元素分別の違い) が生じており、分析データの回帰直線とコンコーディア曲線の交点は、分析試料の形成年代を示 さない。一方で、各分析値の誤差、データの分散度や回帰性から、LA-ICP 質量分析法による方 解石試料の U-Pb 年代測定のための標準試料としての CFC 粒子及び WC-1 の有用性を評価・比 較することができる。CFC 粒子試料は、WC-1 試料に比べて、各分析値の誤差が明らかに大きく (特に <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比)、データの回帰性が低い。CFC 粒子試料の分析誤差が大きい原因は、LA による試料掘削中に信号強度(特に207Pb/206Pb比)が著しく変動したためである。上述のように、 個々の CFC 粒子は数 μm~数十 μm 程度の方解石微粒子の集合体であり、これらの微粒子間に存 在する有機物や石膏など(Becker et al., 2002<sup>26)</sup>)が信号強度を擾乱し、分析誤差を大きくした と考えられる。海洋研究開発機構でのデータの回帰直線と日本原子力研究開発機構でのデータの 回帰直線を比較すると、WC-1の方がCFCよりも一致性が高い。また、日本原子力研究開発機構 での WC-1 のデータは強い回帰直線性を示すが、これは、WC-1 が形成された時(254.6±0.6 Ma) に取り込まれた Uと Pb の量が微小領域ごとに異なり、その後は U-Th-Pb 系について閉鎖系が 保たれてきたことを示している。以上の結果から、LA-ICP 質量分析法による方解石試料の U-Pb 年代測定のための標準試料としては、WC-1の方が CFC よりも有用性が高いと判断できる。

Excimer laser	OK ExLA2000 (OK Lab)
Laser source	193 nm/20 ns
	ComPex102 (Coherent)
Pulse width	20 ns
Pulse energy	70 mJ
Focusing objective lens	Imaging optics using field lens and air spaced doublet objective
Beam diameter	100 um diameter
Repetition rate	10 Hz
Laser fluence	$\sim$ 5 J cm <sup>-2</sup> on sample surface
ICP-MS (multiple faraday cups)	Neptune (Thermo Fisher Scientific) modified
RF-power	1500 W
Sampling cone	JET-sample cone (Ni)
Skimmer cone	X-skimmer cone (Ni)
Cool gas (Ar)	13 L/min
Auxiliary gas (Ar)	1.0 L/min
Sample gas (Ar)	1.16 L/min
Laser carrier gas (He)	1.15 L/min
Mass resolution	Low resolution
Acquisition time	$\sim 0.5 \text{ s} \times 60 \text{ scans}$
Dispersion Quad	19.9 ( <sup>219.76</sup> M centre mass with zoom optics)
Focus Quad	2
Cup and amplifier configurations	
<sup>204</sup> Pb ( <sup>204</sup> Hg)	FC L4 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>206</sup> Pb	FC L3 $10^{12} \Omega$ resistor amplifier
<sup>207</sup> Pb	FC L2 $10^{12} \Omega$ resistor amplifier
<sup>208</sup> Pb	FC L1 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>219.76</sup> M	FC Axial $10^{11} \Omega$ resistor amplifier (not observed in data acquisition)
<sup>232</sup> Th	FC H2 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>238</sup> U	FC H4 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
Background subtraction	On-peak background $30 \text{ s} \times 2$

表 3.1-2 海洋研究開発機構における CFC と WC-1 の U-Pb 同位体分析の機器条件

FC: Faraday cup; isobaric atomic and molecular ions are shown in parentheses.

Excimer laser	Analyte G2 (Photon Machines)
Laser source	193 nm/<4 ns
Pulse width	20 ns
Energy at source	200 mJ
Focusing objective lens	Imaging optics using field lens and air spaced doublet objective
Beam diameter	85 μm or 65 μm diameter
Repetition rate	3 Hz
Laser fluence	$\sim$ 5 J cm <sup>-2</sup> on sample surface
ICP-MS (multiple ion counters)	Neptune-plus (Thermo Scientific)
RF-power	1200 W
Sampling cone	JET-sample cone (Ni)
Skimmer cone	X-skimmer cone (Ni)
Cool gas (Ar)	16 L/min
Auxiliary gas (Ar)	0.8 L/min
Sample gas (Ar)	1.25-1.40 L/min
Laser carrier gas (He)	1.0 L/min
Mass resolution	Low resolution
Acquisition time	$0.262 \text{ s} \times 460 \text{ scans}$
Dispersion Quad	$0 \text{ V} (^{224.05}\text{M} \text{ centre mass with zoom optics})$
Focus Quad	8-10 V
Cup and amplifier configurations	
<sup>204</sup> Pb ( <sup>204</sup> Hg)	Compact Discrete Dynode multiplier
<sup>206</sup> Pb	Secondary Electron Multiplier
<sup>207</sup> Pb	Secondary Electron Multiplier
<sup>208</sup> Pb	Secondary Electron Multiplier
<sup>224.05</sup> M	FC Axial $10^{11} \Omega$ resistor amplifier (not observed in data acquisition)
<sup>232</sup> Th	Compact Discrete Dynode multiplier
<sup>238</sup> U	Compact Discrete Dynode multiplier
Background subtraction	On-peak background 30 s × 2

表 3.1-3 日本原子力研究開発機構における CFC と WC-1 の U-Pb 同位体分析の機器条件



図 3.1-3 CFC 粒子の U-Pb 同位体分析結果

左図は海洋研究開発機構、右図は日本原子力研究開発機構での結果(各々、n = 20) (Tera-Wasserburg コンコーディア図)。CFC の初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 推定値=0.86 (Becker et al., 2002<sup>26)</sup>)を回帰直線の Y 軸切片とした。各図右上写真中の破線赤丸がレーザー照射跡を示す。 MSWD は重みつき標準偏差の二乗平均。



図 3.1-4 WC-1 の U-Pb 同位体分析結果

左図は海洋研究開発機構、右図は日本原子力研究開発機構での結果(各々、n = 20) (Tera-Wasserburg コンコーディア図)。WC-1の初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 推定値=0.85 (Roberts et al., 2017<sup>28</sup>))を回帰直線のY 軸切片とした。各図右上写真中の破線赤丸がレーザー照射跡を示す。 MSWD は重みつき標準偏差の二乗平均。

# 3.2 人工的な標準試料の合成と評価

上述の通り、LA-ICP 質量分析法による方解石試料の U-Pb 年代測定のための標準試料として、 WC-1 (254.6±0.6 Ma) がより有望な標準試料として選定されたが、U 及び Pb 濃度や年代が大 きく異なる試料については正確な測定ができない可能性がある。そこで本研究では、人工的に炭 酸カルシウムを合成する二つの手法を検討し、合成試料の均質性及び有効性を評価した。

#### 3.2.1 沈殿法による炭酸カルシウム(方解石)粉末の合成

方解石粉末を LA-ICP 質量分析法で分析可能なペレット状にするため、ペレット作製法の評価 を行った後、平成 28 年度に合成した方解石粉末試料のペレットを作製し、その均質性の評価を 行った。また、平成 28 年度に実施した方解石粉末の合成実験(日本原子力研究開発機構, 2017<sup>27)</sup>) と同様の手法を用いて、新たに方解石粉末を合成した。合成法の概略は以下の通りである。方解 石生成に必要な炭酸イオン源である炭酸水素ナトリウムと共に結晶形を制御するために適量の塩 化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>)を母液に加え、沈殿法により方解石結晶の合成を行った。ペレット試作 目的のために合成した方解石結晶の母液には U 及び Pb は添加していない。調製した母液 1 L を 室温 (25 ℃)、pH=8.0 ± 0.1 の条件下で静かに攪拌しながら 72 時間置き、生成した粉末状の方 解石を吸引濾過によって回収した。回収した粉末試料を少量分取し、粉末 X 線回折法 (XRD)を 用いて結晶形の同定を行った。以上の実験を繰り返した結果、約 0.7 gの方解石 Gcc-P1 が得られ、 これを用いて模擬ペレットを作製した。模擬ペレットの作製は学習院大学理学部設置の錠剤成型 機 BRM-32 (前川試験機製作所製)を用いて行った。プレス機用金型の内径は 7 mm、荷重は 5、 7、9、11 MPa、荷重時間 10 秒の条件で実験を行った。しかし、どの条件下においても得られた ペレットは脆く、LA-ICP 質量分析の標準試料としての用途には耐えられないものであった。

次に、物質・材料研究機構に設置されている静水圧型の成型圧縮機を用いて、平成 28 年度に 合成した方解石試料 Gcc-003(U濃度:約12 µg g<sup>-1</sup>、Pb濃度:約113 µg g<sup>-1</sup>)のペレット作製を 試みた。作業手順として、まず一軸型の錠剤成型機を用いて 10 MPa で 3 分間加圧したペレット を真空パックに封入した後、静水型成型圧縮機内に湿閉して 100 MPa で 10 分間静置した。その 結果、ピンセットで摘める程度の強度のペレットを得ることができた。しかしながら、この Gcc-003 ペレット状試料は LA-ICP 質量分析に使用できる程の強度を有していなかった。そこで、 ペレットを分割し、電気炉による加熱・焼結を試みた。分割試料に対して、非加熱、600 ℃で 3 時間保持、700℃で 3 時間保持の三条件で処理した後、各試料を走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」 という)を用いて表面状態の観察・比較を行った。加熱処理の模式図を図 3.2-1 に、各試料表面 の SEM 観察像を図 3.2-2 に示す。表面観察の結果、加熱の有無に関わらず方解石結晶サイズに 有意な違いは見られず、表面の粒子密度にも大きな違いは見られなかった。

ペレット試料の強度を確保しLA-ICP 質量分析における利用性を向上させるために、600 ℃加 熱済試料をエポキシ樹脂に包埋し表面研磨した試料を作成した。この包埋試料のU-Pb 同位体二 次元分布像を学習院大学理学部のLA-ICP 質量分析計を用いて取得した(図 3.2-3)。その結果、 U 及び Pb に関して、湿式バルク分析値より数倍~十倍程度の高濃度部が点在することがわかっ た。これは、合成実験で方解石が晶出する初期段階において、母液と結晶の間で一時的に非平衡 な元素分配が起こり、この段階で生じた少量の結晶に多量のU、Pb が取り込まれたことを示唆 している。一方、この高濃度部を除けば、樹脂包埋したペレット試料は概ねバルク分析値と同等 のU、Pb 濃度を示し、その分布も一様であった。すなわち、LA-ICP 質量分析による方解石試料 のU-Pb 年代測定のための人工標準試料を作製する一手法を提示することができた。今後の改善 策として、非平衡な元素分配を防ぐために種結晶を用いて平衡元素分配を保てるような実験系を 組むことが挙げられる。これによってさらに有用な標準試料が作製できる可能性がある。



図 3.2-1 電気炉による方解石ペレット加熱処理の模式図



図 3.2-2 非加熱・加熱処理した合成方解石ペレット試料 Gcc-003 の表面 SEM 観察像 左から非加熱、600 ℃加熱、700 ℃加熱したペレット試料。



図 3.2-3 樹脂包埋した合成方解石試料 Gcc-003 の二次元同位体分布図 左から<sup>206</sup>Pb、<sup>238</sup>U、<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U の分布。

# 3.2.2 非晶質炭酸カルシウム法による方解石結晶の合成及び均質性の評価

これまでの実験室内での炭酸カルシウム合成では、その結晶構造内にUやPbなどの不適合元素 を多量に取り込むことは困難であった。榎本 (2016)<sup>32)</sup>は、非晶質炭酸カルシウム (amorphous calcium carbonate;以下、「ACC」という)を経て方解石を合成する手法 (Matsunuma et al., 2014<sup>33)</sup>)により、方解石結晶構造内にSrやBaなどの不適合元素を取り込むことが可能であるこ とを示した。そこで本研究ではこの方法を応用し、U-Pb年代測定用方解石標準試料の合成を試み た。U、Th、Pbを含む21元素混合標準溶液 (SPEX社製 XSTC-3213)を5 mL分取し、150 ℃で 乾固し、乾固物に濃塩酸を添加し再溶解させ、再び乾固した。これを二度繰り返した。得られた 乾固物に塩酸20 μLを添加し、加温した後、イオン交換水3 mLに再溶解させて元素溶液とした。 この溶液を0.1 M塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)水溶液に添加した後、氷冷下で0.1 M炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)水溶液10 mLと混合してACCを沈殿させた(図 3.2-4)。本合成を行うに際し、東京 大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設の鍵裕之教授、斉藤綾花氏からは様々な技術的支援を 頂いた。



図 3.2-4 非晶質炭酸カルシウム法(ACC法)による方解石の合成実験

図 3.2-5にU-Pbを添加して合成したACCのXRDパターンを示す。比較のためにU-Pb無添加の ACC及び高純度方解石のXRDパターンも示す。U-Pb添加のACCは大部分が非晶質であったが、 微量の方解石が生成している。方解石が形成されると、方解石と非晶質の間でUとPbの分配が生 じ、Pb/U比の偏在・不均質が生じる可能性がある。一方、生成した方解石結晶は微量かつ微細で あるため、本研究で目標としているLA-ICP質量分析によるU-Pb年代測定の空間分解能(50~100 µm)では、この不均質性の影響は小さくなると予想される。そこで、合成したU-Pb添加のACC 試料を加温処理(400 ℃で2時間)し、試料全体を方解石化し、Pb/U比の均質性の評価を行った。

LA-ICP質量分析装置を用いて、ACC法で合成した方解石試料の<sup>208</sup>Pb/<sup>238</sup>U比の均質性を調べた (図 3.2-6)。分析は試料上の隣接する三つの測線(各々幅50 µm、長さ2200 µm)について実施 した。<sup>208</sup>Pb/<sup>238</sup>U比は、測線の端部(図 3.2-6のグラフの赤四角枠)で幾分変動が見られるものの、 試料中央部では比較的均質であり、さらに、添加した<sup>208</sup>Pb/<sup>238</sup>U比とほぼ同等の値を示す(ただ し、この測定ではICP質量分析における<sup>208</sup>Pb/<sup>238</sup>U分別の補正は行っていないため、20~30%程 度の系統誤差を持つ可能性がある)。この結果は、ACC法を用いて様々なPb/U比をもつ方解石を 比較的容易に合成できることを示している。つまり、ACC法は、LA-ICP質量分析法による方解 石試料のU-Pb年代測定のための標準試料の人工作製法として有望であると結論することができ る。



図 3.2-5 合成した非晶質炭酸カルシウム (ACC) の XRD パターン U-Pb 添加の ACC を赤線、無添加の ACC を緑線、純粋な方解石を青線で示す。



図 3.2-6 ACC 法で合成した U-Pb 添加方解石試料とその分析結果 <sup>208</sup>Pb 及び <sup>238</sup>U 測定は隣接する 3 測線(各々幅 50 µm、長さ 2200 µm)で実施した。<sup>208</sup>Pb/<sup>238</sup>U 比は測線の端部(赤枠部分)で幾分変動が見られるものの、試料中央部では比較的均質である。

# 3.3 示準化石試料(ウミツボミ: 339-318 Ma)の U-Pb 年代測定

第3章1項において、LA-ICP 質量分析法による方解石試料の U-Pb 年代測定のための標準試 料として、WC-1 がより有用であることが示された。そこで、WC-1 を標準試料とした上記年代 測定法の有効性を評価するため、本手法を方解石質の示準化石(年代が WC-1 の年代値:254.6 Ma に比較的近いもの)に適用し、得られた年代値と化石年代の比較を行った。これに先立ち、平成 26 年度に収集した 25 個の海生炭酸塩化石試料(日本原子力研究開発機構, 201434)の中から 4 個の方解石質示準化石試料(ウミツボミ、紡錘虫、ベレムナイト、六放サンゴ)を選定した。そ して、各々の試料に対して LA-ICP 質量計を用いた元素・同位体イメージング分析をした結果、 上記年代測定法を適用できると思われる試料(すなわち、U濃度が高く、U-Th-Pb 壊変系に対し て閉鎖系を保っていたと考えられる試料)としてウミツボミ試料(Pentremites sp.:米国オクラ ホマ州産)を選出した(日本原子力研究開発機構, 201835)。この試料の推定年代は339-318 Ma である (Galloway and Kaska, 1957<sup>36</sup>; Fabian, 1987<sup>37</sup>; Fossilworks, 2018<sup>38</sup>)。この試料の同位 体イメージング結果(図 3.3-1)を見ると、43Ca に関しては、殻ではほとんど均質である一方、 充填物では有意な不均質性(低カウント部位)が見られる。これは、殻に比べて充填物は表面の 緻密性が低く、方解石の含有率も低いことが原因と考えられる(日本原子力研究開発機構, 2018<sup>35)</sup>)。殻の内部では<sup>238</sup>Uのカウントが非常に高い領域があり(約 1500~3000 カウント:例 えば、白枠内の領域)、この領域では 206Pb のカウントが有意に高く、206Pb/208Pb 比も概して高 く、238U/206Pb 比は比較的均一である。これに対して充填物では 238U のカウントが低く、208Pb のカウントが顕著に高く、<sup>206</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb 比は非常に低くなっている。<sup>232</sup>Th に関しては、充填物に おいて有意な量が存在するが、殻の内部にはほとんど含まれていない。これらの結果は、このウ ミツボミ殻が形成されてから現在まで U-Th-Pb 壊変系に関して閉鎖系が保たれていたことを強 く示唆しており、殻の内部、特に白枠内の <sup>238</sup>U カウントの高い領域は U-Pb 年代測定に適してい ると考えられる。このことから、図 3.3-1 の白枠内の領域に対して、WC-1 を標準試料とした LA-ICP 質量分析法による U-Pb 年代測定を実施した。なお、ウミツボミ試料の同位体イメージ ング分析には、日本原子力研究開発機構・東濃地科学センターの LA 装置(Photon Machines 社 製 Analyte G2)及び ICP 四重極型質量分析計(Agilent Technologies 社製 ICP-MS 7700)を用 いた。この分析におけるレーザー・キャリアガス条件を表 3.3-1 に示す。



図 3.3-1 ウミツボミ試料の同位体イメージング結果

試料写真 (左上) 中の赤色の方形で囲まれた領域について同位体イメージングを行った。また、 白色の方形で囲まれた領域について LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代測定を行った。

表 3.3-1 ウミツボミ試料の同位体イメージング分析でのレーザー・キャリアガス条件

分析試料	レーザ 一形 [µm]	走査 速度 [µm s <sup>-1</sup> ]	繰り返し 周波数 [Hz]	エネルギ 一密度 [J cm <sup>-2</sup> ]	走査 線数	He キャリア ガス 1 [L min <sup>-1</sup> ]	He キャリア ガス 2 [L min <sup>-1</sup> ]	ICP-Ar キャリア ガス [L min <sup>-1</sup> ]
ウミツボミ	80×80 方形	100	10	4.6	100	0.90	0.20	0.85

※ He キャリアガス1と2はそれぞれ、LA 装置から ICP 質量分析装置への試料輸送を行う主要ガスと補助ガス であり、両者は ICP 導入直前で Ar キャリアガスと混合される。

ウミツボミ試料の白枠内の領域(図 3.3·1)に対する上述の U-Pb 年代測定には、海洋研究開 発機構の LA 装置(OKLab 社製 OK-ExLA2000)及びマルチコレクタ ICP 質量分析計(Thermo Fisher Scientific 社製 Neptune (modified)) を用いた。既述の通り、LA-ICP 質量分析では、LA によるエアロゾル試料の生成過程とそれに続く輸送過程、ICP でのイオン化過程などにおいて元 素分別が生じ、その結果、質量分析部に導入されるイオンの元素組成が、レーザー照射した試料 面の元素組成と異なる。この元素分別の影響は、U-Pb 年代測定における 238U/206Pb 比分析にお いて顕著となる。また、ICP 質量分析計のイオン化部の調整において、分析対象の同位体(例え ば<sup>238</sup>U)の検出感度を上げると、その酸化物イオン生成率(<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sup>+/238</sup>U<sup>+</sup>)は一般的に高くな る(例えば、Kimura et al., 2015<sup>39</sup>)。本分析装置の場合、<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sup>+/238</sup>U<sup>+</sup>は 0.3~0.5 にまで増 加する。一方で、LA によりエアロゾル化した試料の導入量(ICP 質量分析計のサンプルキャリ アガス量)を減らし、酸化物イオン生成率を抑制するように装置調整を行うと(<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O+/<sup>238</sup>U+ =0.01 程度)、感度が1/10 程度まで減少する。すなわち、ICP 質量分析計を用いた U-Pb 同位 体分析では、酸化物生成率と分析感度はトレードオフの関係にある。元素分別効果と酸化物生成 率との関係は未だ十分に理解されていないが、<sup>238</sup>U酸化物生成率の増大とともに U-Pb の元素分 別効果が増大し、U-Pb 年代測定の確度が低下することが確認されている (Kimura et al., 2015<sup>39)</sup>; 日本原子力研究開発機構、201640)。すなわち、酸化物イオン生成率を低減させることによって 元素分別効果を抑制できる可能性がある。そこで、酸化物イオン生成率を低減させるため、サン プルキャリアガスへのN2ガス導入を試みた。サンプルキャリアガスにN2を混合することにより、 イオン化部の Ar プラズマを高温かつ高エネルギーに保つことができるため、酸化物イオンの解 離が進むと考えられる(Witte and Houk, 201241))。また、本分析装置のイオン化部では、トー チにガードエレクトロード(以下、「GE」という)が装着されており、イオンのエネルギー分散 を抑制することで高感度分析を実現しているが、GEを用いると酸化物生成率が著しく高くなる。 よってGEは使用せず、サンプルキャリアガスにN2を混合してU-Pb年代測定を実施した。通常、 GE を使用しないと感度が 1/10 程度まで低下するが、本測定における U の感度低下は、GE 使用 時の 1/2~1/3 程度にすることができた。本測定における機器条件を表 3.3-2 に示す。

本測定においては、NIST SRM614を一次標準試料、WC-1を二次標準試料として分析値の補 正を行った。補正には Roberts et al. (2017)<sup>28</sup>)に記されている手法を用いた。この手法は、WC-1 の年代参照値と分析値の違いから、NIST SRM614とWC-1の間のU-Pb元素分別の違いを求め、 これをもとにして試験試料(方解石)の分析値を補正する手法である(図 3.3-2)。NIST SRM614 とWC-1の間の元素分別の違いは、Tera-Wasserburg コンコーディア図において、(1)WC-1の 初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb比(Y軸切片 = 0.85±0.02; Roberts et al., 2017<sup>28</sup>)と年代参照値(254.4 Ma) から得られる直線のX軸切片([<sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb]<sub>Re</sub>)と(2)分析値から得た回帰直線(前記Y軸切片を 通る)のX軸切片([<sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb]<sub>Rm</sub>)との比で表すことができる。この比を補正係数CF =[<sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb]<sub>Re</sub>/[<sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb]<sub>Rm</sub>と定義する(以下、「CF」という)。このCFを用いて、試験試料 (方解石)の分析値から得た回帰直線を補正して年代値を得る(図 3.3-2を参照)。試験試料(方 解石)の初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb比(Y軸切片)は、回帰直線の外挿から求められるが、分析データが狭い領域に集中して回帰直線に大きな誤差が生じる場合などは、他の手段や知見を用いて推定する 必要がある。WC-1(二次標準試料)及びウミツボミ(試験試料)のU-Pb同位体分析結果を図 3.3-3 に示す。

Excimer laser	OK ExLA2000 (OK Lab)
Laser source	193 nm/20 ns
	ComPex102 (Coherent)
Pulse width	20 ns
Pulse energy	70 mJ
Focusing objective lens	Imaging optics using field lens and air spaced doublet objective
Beam diameter	100 µm diameter
Repetition rate	10 Hz
Laser fluence	$\sim$ 5 J cm <sup>-2</sup> on sample surface
ICP-MS (multiple faraday cups)	Neptune (Thermo Scientific) modified
RF-power	1500 W
Guard electrode	Off (disconnected)
Sampling cone	JET-sample cone (Ni)
Skimmer cone	X-skimmer cone (Ni)
Cool gas (Ar)	13 L/min
Auxiliary gas (Ar)	1.0 L/min
Sample gas (Ar)	0.84 L/min
Laser carrier gas (He)	1.15 L/min
Interface vacuum with E2M80	1.5 mbar with He ablation and N <sub>2</sub> add career gas
Mass resolution	Low resolution
Acquisition time	$\sim 0.5 \text{ s} \times 60 \text{ scans}$
Dispersion Quad	19.9 ( <sup>219.76</sup> M centre mass with zoom optics)
Focus Quad	2
Cup and amplifier configurations	
<sup>204</sup> Pb ( <sup>204</sup> Hg)	FC L4 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>206</sup> Pb	FC L3 $10^{12} \Omega$ resistor amplifier
<sup>207</sup> Pb	FC L2 $10^{12} \Omega$ resistor amplifier
<sup>208</sup> Pb	FC L1 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>219.76</sup> M	FC Axial $10^{11} \Omega$ resistor amplifier (not observed in data
acquisition)	
<sup>232</sup> Th	FC H2 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
<sup>238</sup> U	FC H4 $10^{11} \Omega$ resistor amplifier
Background subtraction	On-peak background $30 \text{ s} \times 2$

# 表 3.3-2 海洋研究開発機構におけるウミツボミ試料の U-Pb 年代測定の機器条件

FC: Faraday cup; isobaric atomic and molecular ions are shown in parentheses.



図 3.3-2 NIST ガラス(一次標準試料)及び WC-1(二次標準試料)を用いた U-Pb 年代補正法 この Tera-Wasserburg コンコーディア図において、WC-1 の参照直線(1)と分析データ回帰直線 (2)の違い(X<sub>Rc</sub>/X<sub>Rm</sub>比)求め、未知試料(方解石)の年代補正を行う。



図 3.3-3 WC-1 及びウミツボミ (*Pentremites* sp.)の U-Pb 同位体分析結果 WC-1のデータ(左図:n=3)については、初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 推定値=0.85 (Roberts et al., 2017<sup>28</sup>)) を回帰直線のY軸切片とした。NIST SRM612 (一次標準試料)とWC-1 (二次標準試料)の間の U-Pb 元素分別補正係数はCF=1.010±0.057と算出された。ウミツボミのデータ(右図:n=15) については、回帰直線より初生<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb=0.66 が得られた。右図中の年代 332±15 Ma は NIST SRM612による補正のみで得られたもの(CF≈1 なので WC-1の補正をしても有意に変わらない)。 右図写真ではウミツボミ分析におけるレーザー照射跡が紫色で示してある。MSWD は重みつき標 準偏差の二乗平均。

本測定において、NIST SRM612 で補正した三つの分析値から得られた WC-1 の U-Pb 年代は 257±12 Ma であり (図 3.3-3 の左図)、Roberts et al. (2017)<sup>28)</sup>で得られた WC-1 の U-Pb 年代値 254.6±0.6 Ma と有意な差は認められない。また、これらの結果から CF=1.010±0.057 が得られ、 この値は 1 に非常に近い。したがって、本測定における U-Pb 同位体分析では、NIST SRM612 と WC-1 の間でマトリクスの違いによる元素分別は抑制されていることが確認された。よって、 本年代測定においては、CF による補正は行わず (CF=1 として)、NIST SRM612 による補正の みを行い、年代値 332±15 Ma を得た (図 3.3-3 の右図)。また、ウミツボミ試料の初生 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb 比は、15 個の分析データの回帰直線から 0.66±0.14 と求められた。なお、WC-1 の分析で得られ た CF=1.010±0.057 を用いてウミツボミ試料の <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb 比データを補正し、年代値を算出する と 332±21 Ma となる。この場合、CF の持つ誤差の伝播によって年代値の誤差が大きくなるが、 CF 補正を行わない場合と有意差はない。前述の通り、このウミツボミ試料の推定年代は 339-318 Ma であり、本分析より得られた年代値と有意差はないと言える。以上の結果から、本分析手法 により、少なくとも約 250~350 Ma の方解石については年代測定が実用化されたと結論できる。また、酸化物イオン生成率を抑えた分析条件下では、マトリクスの異なる標準試料(ここでは NIST SRM612) だけでも、方解石の U-Pb 年代測定が可能であることが示唆された。

#### 4. まとめ

米国南西部・Delaware 盆地・上部ペルム系産の二つの方解石試料: WC-1(254.6±0.6 Ma)及び CFC(251.5±1.4 Ma)に対して、LA-ICP 質量分析法を用いた元素・同位体イメージング分析 及び U-Pb 同位体分析を実施し、本分析法による U-Pb 年代測定の標準試料としての有用性を評価した。これら二つの試料の U 濃度は高く、<sup>238</sup>U の壊変で生じた <sup>206</sup>Pb の蓄積が顕著に認められることから、年代既知の標準試料として有用性が高いと考えられる。両者の U-Pb 同位体分析結 果を比較すると、CFC に比べて WC-1 は明らかに分析誤差が小さく、再現性も良好であることから、WC-1 の方が有用性が高いと判断できる。CFC は方解石以外に微細な異物(石膏や有機物)を含んでいることから、これが分析誤差を大きくし、再現性を悪くしていると考えられる。

LA-ICP 質量分析法による U-Pb 年代測定のための方解石標準試料の人工作製では、沈殿法及 びACC 法を試みた。沈殿法で作製した方解石粉末試料について、LA-ICP 質量分析用にペレット 化を試みたが、成形機による加圧だけでは十分な強度を得ることができず、更に加熱を施しても 強度及び結晶状態に有意な変化は認められなかった(焼結体は得られなかった)。一方で、加圧・ 加熱済の試料をエポキシ樹脂に包埋したところ、LA-ICP 質量分析に必要な強度が得られた。こ の試料について LA-ICP 質量分析法による同位体イメージングを実施したところ、U 及び Pb に ついて比較的均質な分布が確認できた。ACC 法では、U 及び Pb 含有量がコントロールされた方 解石試料の作製に成功した。この試料をペレット化し、LA-ICP 質量分析を実施した結果、試料 端部では Pb/U 比に有意な変動が見られたものの、試料中央部では Pb/U 比が比較的均質であり、 さらに、この部分の U、Pb 濃度は添加した元素量を反映していた。一般に、高精度の放射年代 測定を行うには、分析試料の推定年代(放射性同位体組成)に近い標準試料を使うのが好ましい。 沈殿法や ACC 法では方解石の Pb/U 比をコントロールできるので、これらの手法で作製した標準 試料を用いることにより、様々な U-Pb 年代及び濃度を持つ方解石試料の年代測定が可能になる と考えられる。さらに、CFC や WC-1 などの二次標準試料による補正が不要になるので、年代測 定の精度向上が期待できる。

LA-ICP 質量分析法による U-Pb 年代測定のための方解石標準試料の選定及び開発において、 現時点では WC-1 が最も有用性が高いと判断される。本事業で開発した方解石の U-Pb 年代測定 技術の有効性を評価するため、WC-1を標準試料として、示準化石・ウミツボミ試料(推定年代: 339-318 Ma)のU-Pb年代測定を実施した。その結果、得られた年代値(332±15 Ma)と試料の 推定年代との間に有意差は見られなかった。したがって、本事業で開発したU-Pb年代測定技術 により、少なくとも約250~350 Maの方解石については年代測定が実用化されたと結論できる。 また、ICPでの酸化物イオン生成率を押さえた場合、マトリクスの異なる標準試料(例えば NIST SRM612)だけでも、方解石のU-Pb年代測定が可能であることが示唆された。

# 引用文献

- 西本昌司, 鵜飼恵美, 天野健治, 吉田英一, 地下深部花崗岩の変質プロセス解析: 土岐花崗 岩を例にして, 応用地質, vol.49, 2008, pp.94-104.
- 2) Nishimoto, S. and Yoshida, H., Hydrothermal alteration of deep fractured granite : Effects of dissolution and precipitation, *Lithos*, vol.115, 2010, pp.153-162.
- 3) Iwatsuki, T. and Yoshida, H., Characterizing the chemical containment properties of the deep geosphere : Water-rock interactions in relation to fracture systems within deep crystalline rock in the Tono area, Japan, *Geological Society of London, Special Publications*, vol.157, 1999, pp.71-84.
- 4) Yoshida, H., Aoki, K., Semba, T., Ota, K., Amano, K., Hama, K., Kawamura, M. and Tsubota, K., Overview of the stability and barrier functions of the granitic geosphere at the Kamaishi mine ; Relevance to radioactive waste disposal in Japan, *Engineering Geology*, vol.56, 2000, pp.151-162.
- 5) 吉田英一, 地層処分 脱原発後に残される科学課題, 近未来社, 2012a, 168p.
- 6) Ono, T., Yoshida, H. and Metcalfe, R., Use of fracture filling mineral assemblages for characterizing water-rock interactions during exhumation of an accretionary complex: An example from the Shimanto Belt, southern Kyushu Japan, *Journal of Structural Geology*, vol.87, 2016, pp.81-94.
- 7) 舟木泰智, 石井英一, 常盤哲也, 新第三紀堆積岩中の割れ目は主要な水みちとなり得るか?, 応用地質, vol.50, 2009, pp.238-247.
- 8) 吉田英一編, 岩盤中の透水性亀裂とその長期的挙動 現状と今後の課題 , 地学雑誌, vol.121, 2012b, pp.68-95.
- 9) 石橋正祐紀,安藤友美,笹尾英嗣,湯口貴史,西本昌司,吉田英一,深部結晶質岩における 割れ目の形成・充填過程と透水性割れ目の地質学的特徴 - 土岐花崗岩を例として - ,応用地 質, vol.55, 2014, pp.156-165.
- 10) 柴田 賢, 高木秀雄, 中央構造線沿いの岩石および断層内物質の同位体年代 長野県分杭峠 地域の例 - , 地質学雑誌, vol.94, 1988, pp.35-50.
- Vargas, G., Palacios, C., Reich, M., Luo, S., Shen, C.-C., González, G. and Wu, Y.-C., U-series dating of co-seismic gypsum and submarine paleoseismology of active faults in Northern Chile (23°S), *Tectonophysics*, vol.497, 2011, pp.34-44.
- Yamasaki, S., Zwingmann, H., Yamada, K., Tagami, T. and Umeda, K., Constraining the timing of brittle deformation and faulting in the Toki granite, central Japan, *Chemical Geology*, vol.351, 2013, pp.168-174.
- 13) Nuriel, P., Rosenbaum, G., Zhao, J.-X., Feng, Y., Golding, S.D., Villemant, B. and Weinberger, R., U-Th dating of striated fault planes, *Geology*, vol.40, 2012, pp.647-650.

- 14) Gray, A.L., Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry, *Analyst*, vol.110, 1985, pp.551-556.
- 15) 河口広司,中原武利編,プラズマイオン源質量分析計 日本分光学会測定法シリーズ 28,学 会出版センター,1994,228p.
- Hattendorf, B., Latkoczy, C. and Günther, D., Laser ablation-ICPMS, *Analytical Chemistry*, vol.75, 2003, pp.341A-347A.
- Günther, D. and Hattendorf, B., Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol.24, 2005, pp.255-265.
- 18) 大野 剛, 平田岳史, 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の 進歩とその地球化学への応用, 分析化学, vol.53, 2004, pp.631-644.
- 19) 平田岳史, 浅田陽一, Tunheng, A., 大野 剛, 飯塚 毅, 早野由美子, 谷水雅治, 折橋裕二, レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析法による地球化学試料の微量元素分析, 分析化学, vol.53, 2004, pp.491-501.
- 20) Hirata, T. and Miyazaki, Z., High-speed camera imaging for laser ablation process: for further reliable elemental analysis using inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, vol.79, 2007, pp.147-152.
- 21) 平田岳史, 牧 賢志, レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法が切り開く超微 量元素分析, 応用物理, vol.80, 2011, pp.935-941.
- 22) Arrowsmith, P., Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, vol.59, 1987, pp.1437-1444.
- 23) Jackson, S.E. and Günther, D., The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.18, 2003, pp.205-212.
- 24) Kuhn, H.R., Pearson, N.J. and Jackson, S.E., The influence of the laser ablation process on isotopic fractionation of copper in LA-MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.22, 2007, pp.547-552.
- 25) Kimura, J.-I., Chang, Q., Ishikawa, T. and Tsujimori, T., Influence of laser parameters on isotope fractionation and optimisation of lithium and boron isotope ratio measurements using laser ablation-multiple Faraday collector-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.31, 2016, pp.2305-2320.
- 26) Becker, M.L., Rasbury, E.T., Meyers, W.J. and Hanson, G.N., U-Pb calcite age of the Late Permian Castile Formation, Delaware Basin: a constraint on the age of the Permian-Triassic boundary (?), *Earth and Planetary Science Letters*, vol.203, 2002, pp.681-689.
- 27) 日本原子力研究開発機構,「レーザーアブレーション付き誘導結合プラズマ質量分析計を用いた炭酸塩鉱物の分析手法の開発」共同研究報告書, 2017, 20p.
- 28) Roberts, N.M.W, Rasbury, E.T., Parrish, R.R., Smith, C.J., Horstwood, M.S.A. and Condon, D.J., A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol.18, 2017, pp.2807-2814.
- 29) 日本原子力研究開発機構, 平成 28 年度 地層処分技術調査等事業 地質環境長期安定性評価

確証技術開発 報告書, 2017, 230p.

- 30) Baker, J., Peate, D., Waight, T. and Meyzen, C., Pb isotopic analysis of standards and samples using a <sup>207</sup>Pb-<sup>204</sup>Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, vol.211, 2004, pp.275-303.
- 31) Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D. and Enzweiler, J., Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines, *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol.35, 2011, pp.397-429.
- 32) 榎本大祐, 非晶質状態を経由した生体鉱物への不純物の取り込みについての研究, 東京大学 大学院理学系研究科化学専攻修士論文, 2016, 86p.
- 33) Matsunuma, S., Kagi, H., Komatsu, K., Maruyama, K. and Yoshino, T., Doping incompatible elements into calcite through amorphous calcium carbonate, *Crystal Growth & Design*, vol.14, 2014, pp.5344-5348.
- 34) 日本原子力研究開発機構,「炭酸塩鉱物の LA-ICP-MS による U-Pb 年代測定法の開発」共同研究報告書, 2014, 24p.
- 35) 日本原子力研究開発機構, 平成 29 年度 高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関する技術 開発事業 地質環境長期安定性評価確証技術開発 報告書, 2018, 206p.
- 36) Galloway, J.J. and Kaska, H.V., Genus *Pentremites* and its species, *Geological Society of America Memoirs*, vol.69, 1957, pp.1-114.
- 37) Fabian, R., Relation of biofacies to lithofacies in interpreting depositional environments in the Pitkin Limestone (Mississippian) in northeastern Oklahoma (Part I), Shale Shaker, vol.37, 1987, pp.76-95.
- 38) Fossilworks: Gateway to the Paleobiology Database, 2018. <u>http://fossilworks.org/bridge.pl?a=collectionSearch&taxon\_no=30913&max\_interval=C\_hesterian&country=United\_States&state=Oklahoma&is\_real\_user=1&basic=yes&type=view&match\_subgenera=1\_(2018.01.15)</u>
- 39) Kimura, J.-I., Chang, Q., Itano, K., Iizuka, T., Vaglarov, B.S. and Tani, K., An improved U-Pb age dating method for zircon and monazite using 200/266 nm femtosecond laser ablation and enhanced sensitivity multiple-Faraday collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.30, 2015, pp.494-505.
- 40) 日本原子力研究開発機構, 平成 27 年度 地層処分技術調査等事業 地質環境長期安定性評価 確証技術開発 報告書, 2016, 265p.
- 41) Witte, T.M. and Houk, R.S., Origins of polyatomic ions in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An examination of metal oxide ions and effects of nitrogen and helium in the aerosol gas flow, *Spectrochimica Acta Part B*, vol.69, 2012, pp.9-19.

炭酸塩鉱物及びその包有鉱物を用いた 微小領域分析手法の開発

平成 29 年度共同研究報告書

平成 30 年 1 月

国立大学法人山形大学

国立大学法人熊本大学

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

1.	概要1
	1.1 共同研究件名1
	1.2 研究目的1
	1.3 実施期間1
2.	研究内容
	2.1 研究概要
	2.2 共同研究内容
	2.2.1 平成 28 年度の研究成果
	2.2.2 平成 29 年度の実施内容5
3.	研究手法
	3.1 試料選定
	3.2 分析手法と分析対象
	3.2.1 包有鉱物の定量分析
	3.2.2 炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈殿時期の制約に関する検討
4.	研究成果
	4.1 炭酸塩鉱物中の包有鉱物の産状7
	4.2 EPMA(WDS)を用いた元素分析13
	4.3 炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈殿時期の制約に関する検討
5.	まとめ

# 目 次

図目次

义	2.1-1 炭酸塩鉱物の CL の累帯構造と分析点の概略図	2
义	2.2-1 地質学的背景を明らかにするための炭酸塩鉱物の微小領域分析フローチャート	4
义	2.2-2 EPMA-EDS 装置で取得した割れ目に介在する炭酸塩鉱物試料の化学組成マッピン	ン
	グ	4
义	4.1-1 炭酸塩鉱物 A の後方散乱電子像及び元素マッピング	8
义	4.1-2 炭酸塩鉱物 B の後方散乱電子像及び元素マッピング	8
义	4.1-3 炭酸塩鉱物 A の包有石英(Qtz01,Qtz02)及び包有緑泥石(Chl01)の後方散乱	電
	子像及び元素マッピング	9
义	4.1-4 炭酸塩鉱物 A の包有緑泥石 (Chl01) の後方散乱電子像及び元素マッピング	9
义	4.1-5 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz03)の後方散乱電子像及び元素マッピング	10
义	4.1-6 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz04)の後方散乱電子像及び元素マッピング	10
义	4.1-7 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz05, Qtz06)の後方散乱電子像及び元素マッピング	グ11
义	4.1-8 炭酸塩鉱物 A の包有石英 Qtz01 の後方散乱電子像と二次電子像、CL 像	11
义	4.1-9 炭酸塩鉱物 A の包有石英 Qtz02 の後方散乱電子像と二次電子像、CL 像	12
义	4.1-10 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz04 の二次電子像と CL 像	12
义	4.1-11 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz05 の二次電子像と CL 像	12
义	4.1-12 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz06 の二次電子像と CL 像	13
义	4.2-1 チタン濃度の濃度分析点を示した二次電子像	14
义	4.3-1 炭酸塩鉱物試料の採取位置(DH-15)に最も近い DH-2 RA03(深度 495.2m)の t	- <i>T</i>
	path	16

# 表 目 次

表	3.1 - 1	本共同研究で対象とする各段階の炭酸塩鉱物	6
表	4.2-1	EPMA(WDS)による微量含有元素(チタン濃度)の分析条件	.13
表	4.2-2	EPMA(WDS)によるチタン濃度分析結果と TitaniQ 温度計への適用	.14
表	4.2-3	EPMA(WDS)による緑泥石の化学組成分析結果と緑泥石温度計への適用	.15
表	4.3-1	本研究において得られた包有石英の情報	.17

## 1.1 共同研究件名

「炭酸塩鉱物及びその包有鉱物を用いた微小領域分析手法の開発」

#### 1.2 研究目的

わが国における高レベル放射性廃棄物の地層処分計画を円滑に進捗させるためには、処分事業 や安全規制の基盤となる技術を整備・強化していくための研究開発を着実に行っていく必要があ る。具体的には、地層処分システムの長期的な変化をモデル計算によって予測・評価しつつ、そ の結果に基づいてシステムの性能や安全性の判断を行うことになる。それゆえ、日本原子力研究 開発機構(以下、「原子力機構」という)が、経済産業省から受託して実施する「地質環境長期安 定性評価確証技術開発」では、モデル作成に必要となる情報や検証に用いるデータを取得するた めの革新的な要素技術の開発として、炭酸塩鉱物を対象とした測定技術の開発を進めている。

地下深部の亀裂を充填する炭酸塩鉱物は地下水の"化石"と呼べるものであり、過去から現在ま での地下水の流れや水質などに関する情報を保持している。このような炭酸塩鉱物が沈殿した際 の地下水の地球化学特性及び放射年代値を把握することは、地形・地質モデルや水理モデル及び 統合数値モデルの信頼性の向上に寄与するものと考えられる。

炭酸塩鉱物が有する組成累帯構造やカソードルミネッセンス(以下、「CL」という)で観察される縞状構造は、鉱物の成長過程を反映しており、鉱物の位置ごとに形成順序や生成環境などが 異なることを示す。それゆえ、炭酸塩鉱物中の微小領域において地球化学特性や晶出年代を推測 するうえでは、その分析点ごとの地質学的な背景を事前に評価する必要がある。さらに、炭酸塩 鉱物に包有される鉱物(以下、「包有鉱物」という)を対象として、包有鉱物に発達する微小な構 造や組成の違いとその成因を理解することは、炭酸塩鉱物の結晶成長を議論するうえで重要であ る。なぜなら、炭酸塩鉱物中の包有鉱物は、炭酸塩鉱物が形成される途中で取り込まれたもので あり、その成長過程に関する情報を有するからである。特に、包有鉱物の晶出温度や晶出年代に 着目することで、炭酸塩鉱物の形成時における周囲の地球化学特性や晶出年代を制約できる重要 なデータを得られる可能性がある。

以上のような背景を踏まえ、本共同研究は、炭酸塩鉱物及びその包有鉱物に着目し、炭酸塩鉱 物の微小領域ごとの地質学的背景を明らかにする分析手法の開発を目的として実施する。

山形大学は、炭酸塩鉱物をはじめとする様々な鉱物を対象とした地質学及び岩石学的な研究実 績とノウハウを有している。熊本大学は、脈状の炭酸塩鉱物を対象とした微小領域の化学組成分 析に関する研究実績を有することに加え、試料の元素組成や結晶構造などを把握するための分析 装置を所有している。原子力機構は、本共同研究に資する炭酸塩鉱物試料を有している他、試料 の元素組成や CL で観察される縞状構造などを把握するための分析装置も所有しており、鉱物の 放射年代測定法の開発や炭酸塩鉱物を利用した地下水の地球化学特性の推定などの研究実績を有 している。本共同研究を行うことにより、炭酸塩鉱物の微小領域ごとの地質学的な背景を把握し、 さらに放射年代測定などの分析に資する情報を得るための手法開発を効果的に進めることができ る。

# 1.3 実施期間

平成 29 年 6 月 23 日 - 平成 30 年 1 月 31 日

# 2. 研究内容

# 2.1 研究概要

平成 29 年度地層処分技術調査等事業(地質環境長期安定性評価確証技術開発)においては、「革新的要素技術開発」の一項目として「炭酸塩鉱物測定技術」の開発が実施されている。炭酸塩鉱物は、様々な岩盤中に一般的に産出する鉱物である(西本ほか,2008<sup>1</sup>); Nishimoto and Yoshida, 2010<sup>2</sup>); Iwatsuki and Yoshida, 1999<sup>3</sup>); Yoshida et al., 2000<sup>4</sup>); 吉田, 2012<sup>5</sup>); 横田・吉田, 2013<sup>6</sup>)。 炭酸塩鉱物から得られる情報に基づき、現在は直接的に確認することができない過去の地質環境特性の履歴を推測することが可能であることから、炭酸塩鉱物は、長期的な地質環境変動モデルの構築に際して、汎用的な古環境指標物質として利用可能である。

本事業のうち「炭酸塩鉱物測定技術開発」では、割れ目や断層における炭酸塩鉱物の生成年代 の推定及び炭酸塩鉱物が形成される際の地下水の化学的特徴の推定を行うため、炭酸塩鉱物を対 象とした革新的な放射年代測定法の開発及び酸化還元電位測定技術の構築を目指している。割れ 目や断層に充填する炭酸塩鉱物の生成年代が推定できれば、割れ目や断層の形成・発達に関する 時間・温度履歴が定量的に議論できる。また同一の炭酸塩鉱物中の累帯構造などを指標として鉱物 成長方向を決定し、成長領域ごとに年代と化学的データを取得することで、炭酸塩鉱物の形成を もたらす地下水の地球化学的環境の長期的な変遷を議論することが可能となる(図 2.1-1)。



# 2.2 共同研究内容

平成 26 年度地層処分技術調査等事業(地質環境長期安定性評価確証技術開発)報告書では、 炭酸塩鉱物測定技術開発における重要課題として、「微小領域での分析手法の構築」を挙げている (日本原子力研究開発機構, 2015<sup>8</sup>)。この重要課題「微小領域での分析手法の構築」には、レー ザーアブレーション型誘導結合プラズマ質量分析計(以下、「LA-ICP 質量分析計」という)を用 いた技術的開発に留まらず、炭酸塩鉱物の成長履歴を把握し、有意な同位体組成・元素組成を得 るために分析点を選別・選定することが重要である。分析点の選定には、定量下限以下となる領 域を避けるだけでなく、分析点の地質学的意味を図る必要がある。炭酸塩鉱物は、組成累帯構造 や CL で観察される縞状構造を有することが知られている。これは炭酸塩鉱物の成長様式を反映 した構造であり、鉱物中の位置ごとに地質学的な意味合い(形成順序や生成環境など)が異なっ ていることを示す。このため、炭酸塩鉱物中の微小領域において地球化学的特性や放射年代を取 得するための分析点選定には、分析点ごとの地質学的な意味合いを事前に評価する必要がある。

平成 27・28 年度において山形大学、熊本大学及び原子力機構の三者間での実施した共同研究 では、炭酸塩鉱物の微小領域ごとの地質学的背景を明らかにする分析手法の開発を実施した。こ こでは、まず平成 28 年度に得た成果について整理し、そこから生じた課題を抽出し、平成 29 年 度の実施内容について述べる。

# 2.2.1 平成 28 年度の研究成果

平成 28 年度においては、1) 有意に成長構造を観察できる Optical-CL 観察の分解能の決定、2) 炭酸塩鉱物中の成長構造と微量含有成分との関連の解明、そして 3) 炭酸塩鉱物中に異種の包有 鉱物の岩石学的データ有効性の提示を行った。1) と 2) の知見から、炭酸塩鉱物の微小領域分析 に際して地質学的背景を明らかにするための分析フローチャートの高度化を実施した(図 2.2-1)。 ルミノスコープを用いた Optical-CL 観察によって、炭酸塩鉱物の成長構造を把握でき、地質学 的背景を議論できる場合、炭酸塩鉱物の微小領域における地球化学的特性や放射年代を取得する ための分析へ移行する。一方、数十 µm 以下のスケールの成長構造の識別できない場合には、 SEM-CL 観察を実施する。CL 観察により十分に成長構造が把握できない場合や、さらなる地質 学的背景の理解の増大のためには、微量元素マッピングや炭酸塩鉱物中に包有される異種鉱物の 岩石学的データの取得が有効であることを把握した。

炭酸塩鉱物は、しばしば異なる鉱物を包有する。例えば、平成 27 年度に調整、分析した花崗 岩の割れ目に介在する炭酸塩鉱物は、炭酸塩鉱物中に Ca 成分が欠如し Si 成分が認められる部分 があることから、石英結晶を包有していることが確認できる(図 2.2-2)。このような包有石英 が、どのような過程で炭酸塩鉱物内に包有されるに至ったかを明らかにすることは、炭酸塩鉱物 の結晶成長を議論するうえで重要な証拠となる。平成 28 年度における 3)の検討の結果、包有鉱 物を用いた炭酸塩鉱物の形成時期の推測は、技術的に可能であることが示された。一方で、包有 石英に含有されるチタン濃度は 100 ppm 以下と少量であるため、一般的な EPMA 分析手法では 誤差の小さい定量は困難であることが明らかになった。その結果、分析対象とした炭酸塩鉱物の 形成時期が母岩の形成から現在までの間となり、包有石英の分析結果のみで炭酸塩鉱物の形成時 期に対して十分な制約を与えるには至らなかった。炭酸塩鉱物中には、石英の他に緑泥石や長石 などの異種鉱物を含有しており、緑泥石は緑泥石温度計、長石は ternary feldspar 温度計を用い ることで、それぞれの結晶化温度を推測可能である。したがって、このような温度決定の手法を 複数の包有鉱物へ適用することにより、炭酸塩鉱物の沈殿時期に制約を与えることが可能となる。



図 2.2-1 地質学的背景を明らかにするための炭酸塩鉱物の微小領域分析フローチャート 日本原子力研究開発機構 (2017)<sup>9)</sup>を改変



図 2.2-2 EPMA-EDS 装置で取得した割れ目に介在する炭酸塩鉱物試料の化学組成マッピング 日本原子力研究開発機構 (2016)<sup>10)</sup>を改変: Ca 成分が含有されておらず、Si 成分のみが認めら れる石英粒子が含有

#### 2.2.2 平成 29 年度の実施内容

本共同研究では、割れ目に充填する炭酸塩鉱物中の石英結晶に対して、誤差の小さなチタン濃度の定量技術の構築を行った。得られたチタン濃度から TitaniQ 温度計(Wark and Watson, 2006<sup>11)</sup>)を用い石英の形成温度条件を推定した。加えて炭酸塩鉱物中には緑泥石を含有していることを確認した。この包有緑泥石に対して緑泥石温度計(米田・前田, 2008<sup>12)</sup>)を用いることで、結晶化温度を導出した。これらの包有鉱物の生成温度条件から、炭酸塩鉱物の沈殿時期に制約を与える手法について検討を行った。

平成 29 年度の研究内容・手順を以下に示す。また山形大学、熊本大学及び原子力機構の三者 が担うそれぞれの役割を表 2.2-1 に示す。

(1) 計画立案·情報整理

本年度の研究計画を立案するとともに、石英の CL 像で観察される縞状構造やチタン濃度の測 定手法に関する既往情報を整理し、本年度分析を行う試料の選定基準や数量を決定する。 (2) 試料選定

(1)で決定した選定基準をもとに分析対象とする炭酸塩鉱物試料を選定する。

(3) 鉱物試料の分析

(2)で選定した炭酸塩鉱物を、微量含有成分やCL像で観察される縞状構造などを把握するため、 EPMA(WDS)やSEM-CLなどを用いた分析を行う。

(4) 取りまとめ

(1)~(3)で得られた結果を報告書として取りまとめる。

	• • • • • • • • •		
項目	山形大学	熊本大学	原子力機構
<ol> <li>計画立案・情報整理</li> </ol>	0	0	0
(2) 試料選定	0	0	0
<ul><li>(3) 鉱物試料の分析及び結果の解釈</li><li>・試料の調製</li><li>・試料の分析</li></ul>	o Ø	- 0	© 0
(4) 取りまとめ	0	0	O

表 2.2-1 原子力機構、山形大学及び熊本大学の三者の研究実施分担

(③:主担当)

# 3. 研究手法

#### 3.1 試料選定

平成26年度地層処分技術調査等事業(地質環境長期安定性評価確証技術開発)報告書の中で、 三段階のアプローチを経て炭酸塩鉱物の年代測定技術の確立を行うことが述べられている(表 3.1-1;日本原子力研究開発機構,2016<sup>10)</sup>)。第一段階では「炭酸塩からなる海生化石」、第二段階 では「炭酸塩岩(鍾乳石、蒸発岩、海成の炭酸塩鉱物である石灰岩やドロマイトなど)」、第三段 階として「割れ目及び断層に介在する炭酸塩鉱物」を対象試料とすることが示される。

平成 29 年度の山形大-熊本大-原子力機構の共同研究においては、花崗岩の割れ目に介在す る炭酸塩鉱物(表 3.1-1)を対象とする。花崗岩中の割れ目に介在する炭酸塩鉱物中の包有鉱物 の成長構造及び化学組成を把握するため、SEM-CL 装置を用いた SEM-CL 像の観察及び EPMA (WDS)を用いた化学分析を実施した。

段階	炭酸塩鉱物	産状
第3段階	花崗岩中の割れ目に介在する	岐阜県・土岐花崗岩
	炭酸塩鉱物	DH-15 孔、深度 996.2-996.5 m
		地点から採取

表 3.1-1 本共同研究で対象とする各段階の炭酸塩鉱物

※各試料の記載は平成27年度の山形大-熊本大-原子力機構の共同研究報告書(日本原子力研究開発機構,2016<sup>10</sup>)を参照のこと

# 3.2 分析手法と分析対象

# 3.2.1 包有鉱物の定量分析

花崗岩の割れ目に介在する炭酸塩鉱物の結晶成長を議論するうえで、炭酸塩鉱物中に含有され る異種鉱物は有益な情報となる。本共同研究では、割れ目に充填する炭酸塩鉱物中の包有石英及 び包有緑泥石に着目した。

まず、炭酸塩鉱物中に包有される石英結晶には、EPMA (WDS)分析を行ううえで大きな二つの問題がある。それは①炭酸塩鉱物に包有されることと、②石英が微小(直径 5-70 μm)であるということである。EPMA (WDS)において大きな電流値を用いると、検出器に導入する元素のカウント数を稼ぐことができるが、石英を取り巻く炭酸塩鉱物が破壊される危険がある。炭酸塩鉱物の破壊は石英分析面の傾動や包有石英の脱落をもたらす。一方、ビーム径を大きくすると同様に検出器に導入する元素のカウント数を稼ぐことができるが、石英の粒径が小さいためビーム径を広げることができない。このような条件下で、誤差を可能な限り小さくする最適な分析条件を検討する。その分析条件を用いて、チタン濃度の定量を行う(分析条件は 4.研究成果に後述する)。原子力機構の土岐地球年代学研究所に設置された EPMA (JXA-8530F)を使用し、SEM-CL 観察並びにチタン濃度の定量分析を実施した。組成マッピングには山形大学理学部に設置されたSEM (JEOL IT-100A)を利用した。次に緑泥石に対しては、熊本大学に設置された SEM-EDS 装置(JEOL JSM-7001F field emission SEM + Oxford INCA X-Max EDS system)を利用した。分析条件は加速電圧 15 kV、電流値 1.0 nA、ビーム径は 2 μm とした。

#### 3.2.2 炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈殿時期の制約に関する検討

炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈殿時期の制約に関する検討に関する具体的なアプローチは 以下の通りである。

炭酸塩鉱物の中に包有される石英の起源(供給源)として、二つのケースが考えられる。一つ は炭酸塩鉱物の生成時の際(あるいはそれ以前)に、地下水からの二次的な沈殿により形成され たケースである。この際の石英は、炭酸塩鉱物が形成されるような低温条件下(例えば地下水か ら形成される場合、100 ℃以下)で形成されたことになる。もう一つは、母岩である花崗岩ある いは炭酸塩鉱物形成以前に晶出したマグマ起源の石英から供給されたケースである。この場合の 石英の結晶化温度は、炭酸塩鉱物を形成する温度よりも高温条件を示すと推測される。

このように石英の生成温度条件を得ることができれば、対象とする花崗岩体の冷却史を組み合わせることで、炭酸塩鉱物が形成した時期を定性的に把握することが可能となる。具体的には生成温度条件をYuguchi et al. (2017)<sup>13)</sup>などで明らかにした温度・時間履歴(*t-T* path)に当てはめることで、生成年代を推定することができる。同様に緑泥石の生成温度条件を知ることで、石英の場合と同様に炭酸塩鉱物の沈殿時期の制約を与える。

#### 4. 研究成果

平成 29 年度に取得した研究成果を本章に記す。4.1 章で炭酸塩鉱物中の包有鉱物の産状を、4.2 章で EPMA (WDS) を用いた元素分析の結果を、4.3 章では炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈 殿時期の制約に関する検討を示す。

## 4.1 炭酸塩鉱物中の包有鉱物の産状

研究対象とした炭酸塩鉱物は、炭酸塩鉱物 A と炭酸塩鉱物 B の 2 粒子である(図 4.1-1;図 4.1-2)。これら両粒子は同一の割れ目(DH-15 孔、深度 996.2-996.5 m)から採取したものである。炭酸塩鉱物 A 中には分析対象となる二つの石英(Qtz01、Qtz02)と一つの緑泥石(Chl01)が包有される(図 4.1-3;図 4.1-4)。炭酸塩鉱物 B 中には分析対象となる 4 つの石英粒子(Qtz03、Qtz04、Qtz05、Qtz06)が包有される(図 4.1-5;図 4.1-6;図 4.1-7)。

包有石英には二種類の形状の相違が観察される。一つは角張った外形(破片状)を持つものと もう一つは丸みを帯びた外形を持つものである。前者は Qtz01、Qtz02 が相当し,後者は Qtz03、 Qtz04、Qtz05、Qtz06 に相当する(図 4.1-3; 図 4.1-4; 図 4.1-5; 図 4.1-6; 図 4.1-7)。

カソードルミネッセンス(CL)像を取得するため、SEM-CL 観察を行った。深成岩体中の自 形及び自形に近い形状の石英ではしばしば CL パターンが累帯構造(結晶のコアからリムに向け て暗色帯と明色帯が連続的に分布する)を持つことが報告されている(Drivenes et al., 2016<sup>14</sup>)。 このような明瞭なパターンを持つ石英に対して、今回観察した包有石英はそれとは異なる特徴を 有する。

包有石英 Qtz01、Qtz02 では,微量の発光が観察され、輪郭のはっきりとした CL 像が観察さ れる。しかし粒子中で明色域と暗色域は確認できるものの不均質であり、結晶の位置に応じた系 統的な明暗の傾向は認められない (図 4.1-8; 図 4.1-9)。一方、包有石英 Qtz03、Qtz04 と Qtz05 では,明瞭な発光が観察されず、輪郭のぼやけた CL 像が観察される (図 4.1-10; 図 4.1-11)。 包有石英 Qtz06 は発光が観察されるものの結晶表面の凹凸が顕著である。CL 発光は結晶表面の 凹凸にも影響を受けることが把握されている (日本原子力研究開発機構, 2016<sup>10)</sup>)。このため、 Qtz06 の CL パターンを成長様式として評価することは困難である (図 4.1-12)。Frelinger et al. (2015)<sup>15</sup>は、石英の起源の違いに応じて CL の特徴が異なることを報告している。包有石英 Qtz01、 Qtz02 と包有石英 Qtz03、Qtz04、Qtz05 の CL の特徴の相違は、生成機構の相違を反映するこ とが推定される。また、発光が観察されない Qtz03 及び Qtz05 においては、CL 像取得時に長時 間照射された電子線により、石英の破壊が観察された (Qtz03 は走査中に脱落が生じ CL 像の取 得はできなかった。また Qtz05 は表面の損傷)。このような損傷は前者の包有石英 Qtz01 と Qtz02 には認められない特徴である。



図 4.1-1 炭酸塩鉱物 A の後方散乱電子像及び元素マッピング



図 4.1-2 炭酸塩鉱物 B の後方散乱電子像及び元素マッピング



図 4.1-3 炭酸塩鉱物 A の包有石英(Qtz01,Qtz02) 及び包有緑泥石(Chl01)の後方散乱電子像及 び元素マッピング



図 4.1-4 炭酸塩鉱物 A の包有緑泥石(Chl01)の後方散乱電子像及び元素マッピング



図 4.1-5 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz03)の後方散乱電子像及び元素マッピング



図 4.1-6 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz04)の後方散乱電子像及び元素マッピング


図 4.1-7 炭酸塩鉱物 B の包有石英(Qtz05, Qtz06)の後方散乱電子像及び元素マッピング



図 4.1-8 炭酸塩鉱物 A の包有石英 Qtz01 の後方散乱電子像と二次電子像、CL 像



図 4.1-9 炭酸塩鉱物 A の包有石英 Qtz02 の後方散乱電子像と二次電子像、CL 像



図 4.1-10 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz04 の二次電子像と CL 像



図 4.1-11 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz05 の二次電子像と CL 像



図 4.1-12 炭酸塩鉱物 B の包有石英 Qtz06 の二次電子像と CL 像

#### 4.2 EPMA (WDS) を用いた元素分析

炭酸塩鉱物中の石英に微量に含有されるチタン濃度の定量分析条件を表 4.2-1 に示す。この分 析条件下においては、対象鉱物の非破壊と定量分析が同時に実現できる。

分析条件				
加速電圧	15  kV			
電流値	60 nA			
ビーム径	3 μm			
測定時間	200 秒			
	検出時間:100 秒, バックグラウンド:50 秒+50 秒			
積算数	8回			
分光結晶(PET)数	2 PETs (CH4: PETH, CH5: PETH)			

表 4.2-1 EPMA(WDS)による微量含有元素(チタン濃度)の分析条件

包有石英の分析点を図 4.2-1、分析結果を表 4.2-2 に示す。炭酸塩鉱物 B 中の包有石英 Qtz03 は CL 画像取得中に脱落したため、チタン濃度収集は、Qtz01、Qtz02、Qtz04、Qtz05、Qtz06 の 5 粒子を対象に実施した。その結果チタン含有量(TiO<sub>2</sub>)として検出限界以下の値 から 128.4±5.6 ppm の値を得た。包有石英 Qtz01 は 128.4±5.6 ppm、Qtz02 は 35.2±5.3 ppm の値を 持つ。この濃度から Wark and Watson (2006)<sup>11)</sup>の石英チタン(TitaniQ)温度計を用いて導出し た結晶化温度はそれぞれ 778±6 ℃及び 636±14 ℃を示す。この温度条件より包有石英 Qtz01 と Qtz02 は土岐花崗岩体を形成するマグマに由来する石英であることが推定される。一般的に、石 英中のチタン濃度は生成された温度条件だけでなく、石英結晶時の周囲のメルト(マグマ)中の チタンの有無(飽和度)に依存する。つまり、ケイ素とチタンが置換できる温度条件であっても チタンが周囲になければ結晶中に取り込まれない。母岩である土岐花崗岩にはイルメナイトとル チルの含有が報告されているため(Yuguchi et al., 2015<sup>16</sup>)、石英形成時のマグマはチタンに飽 和していたと仮定できる。このため、得られた石英の結晶化温度も妥当であると判断できる。

ー方、包有石英Qtz04とQtz05、Qtz06では、いずれも検出限界以下の値を持つ(Qtz04:28.1±6.3 ppm、Qtz05:20.5±6.5 ppm、Qtz06:22.1±5.0 ppm、この手法での検出限界は 30 ppm)。これ らの包有石英から温度条件を決定することはできない。しかし、その生成環境については、包有 石英Qtz04、Qtz05とQtz06が包有石英Qtz01、Qtz02よりも低温条件で生成されたこと、ある いはチタン濃度に乏しい環境下で生成された(あるいはその両方の環境下で生成された)ことが

示される。つまり、包有石英 Qtz01、Qtz02 とは異なる条件で生成されたことが推定される。こ のことは前述した包有石英の形状の相違、また CL の相違とも整合的である。これらの観察・測 定結果から、包有石英 Qtz04、Qtz05、Qtz06 は炭酸塩鉱物の生成時の際(あるいはそれ以前) に、地下水などの流体からの二次的な沈殿により形成された「二次石英」であることが推定され る。



図 4.2-1 チタン濃度の濃度分析点を示した二次電子像

表 4.2-2 EPMA(WDS	)によるチタ:	ン濃度分析結果と	TitaniQ 温度計・	への適用
------------------	---------	----------	--------------	------

番号	Qtz01	Qtz02	Qtz03	Qtz04	Qtz05	Qtz06
TiO <sub>2</sub> (ppm)	128.4	35.2	-	n.d.	n.d.	n.d.
error (ppm)	5.6	5.3	-	n.d.	n.d.	n.d.
	Ļ	Ļ				
最大温度(℃)	784	649	-	-	-	-
中央温度(℃)	778	636	-	-	-	-
最低温度(℃)	773	620	-	-	-	-

緑泥石組成の定量結果を表 4.2-3 に示す。(Mg,Fe,Al)<sub>12</sub>(Si,Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub> という緑泥石の理想 式を仮定した場合,(Mg,Fe,Al)<sub>12</sub>に入るアルミニウムは六配位、(Si,Al)<sub>8</sub>に入るアルミニウムは四 配位となる。この分析値から得られる四配位のアルミニウムは 2.46 となる。緑泥石温度計には複 数の種類があるが、米田・前田 (2008)<sup>12)</sup>で構築された温度計を用いる。なぜならこの温度計は土 岐花崗岩に対して用い、妥当な結果を得た実績があるためである (Yuguchi et al., 2015<sup>16)</sup>)。四 配位のアルミニウムの値を用いて緑泥石温度計を用いた結果、緑泥石の生成温度は約 300 ℃とな る。つまり、緑泥石は約 300 ℃の温度条件において熱水流体が関与する熱水変質により生成され たことが示唆される。

Sample ChI01		禄泥石温度計
No.		Cathelineau and Nieva (1985)
Mir	neral	Kranidiotis and MacLean
(wt%)		Jowett(1991)
SiO <sub>2</sub>	23.79	米田·前田(2008)
TiO <sub>2</sub>	0.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.93	
FeO	35.31	
MnO	1.11	
MgO	6.05	
CaO	0.00	
Na <sub>2</sub> O	0.00	
K <sub>2</sub> O	0.00	
F	0.00	
Cl	0.00	
Total	85.19	
(atom)	28	
	Anion	
Si	5.54	
Ti	0.00	
Al	5.20	
Fe	6.88	
Mn	0.22	
Mg	2.10	
Ca	0.00	
Na	0.00	
K	0.00	
F	0.00	
Cl	0.00	
Total	19.94	

#### 表 4.2-3 EPMA(WDS)による緑泥石の化学組成分析結果と緑泥石温度計への適用

※緑泥石温度計には Cathelineau and Nieva (1985)<sup>17</sup>、Kranidiotis and MacLean (1987)<sup>18</sup>、Jowett (1991)<sup>19</sup>及び米田・前田 (2008)<sup>12</sup>を用いて検討を行った。

アルミニウム

#### 4.3 炭酸塩鉱物中の包有鉱物を用いた沈殿時期の制約に関する検討

包有鉱物を用いた炭酸塩鉱物の沈殿時期の制約に関する検討には、4.2 章で得られた包有石英 の生成温度条件(620-780 °C)及び包有緑泥石の生成温度条件(約 300 °C)、及び土岐花崗岩体 中で取得された温度-時間履歴(*t-T* path)を用いる。この*t-T* pathには炭酸塩鉱物試料の採取位 置に最も近い DH-2 孔の試料(DH-2 RA03: 深度 495.2 m)のものを用いた(図 4.3-1)。*t-T* path はジルコン U-Pb 年代(Yuguchi et al., 2016<sup>20)</sup>)、黒雲母 K-Ar 年代(Yuguchi et al., 2011<sup>21)</sup>)、 ジルコンフィッション・トラック(ZFT)年代(Yuguchi et al., 2011<sup>21)</sup>)、アパタイトフィッショ ン・トラック(AFT)年代(Yuguchi et al., 2017<sup>13)</sup>)から構成される。

包有石英の生成温度(620-780 °C)を *t*-*T* path に当てはめるとおおよそ 70 Ma となる。これ は土岐花崗岩の貫入・定置と同様のタイミングとなる。このため、本試料の包有石英からは、炭 酸塩鉱物の沈殿時期に関して効果的な制約を与えることはできない。それに対して緑泥石の生成 温度(約 300 °C)を *t*-*T* path に当てはめるとおおよそ 60-50 Ma となる。つまり炭酸塩鉱物の 沈殿時期は 60-50 Ma 以降と制約を与えることができる。本炭酸塩鉱物試料では、包有鉱物の産 出が石英と緑泥石と限定されたため、年代制約の範囲も限定的である。しかしその他の鉱物(長 石やルチル)が包有されるケースでは、さらに制約を与えることが可能となる。

また年代測定法、そしてそれらを用いた *t*-*T* path 自体も炭酸塩鉱物形成時期を制約するための 指標となる。例えば、ZFT 系の閉鎖温度は 190-390 ℃であり、ZFT 年代よりも、炭酸塩鉱物生 成年代よりも古くなることは考えづらい。また、AFT 系の閉鎖温度は 60-120 ℃であるため、炭 酸塩生成年代は、AFT 年代と同等かそれより若いことが推察される。鉱物の生成温度を推定する 岩石学的な手法と熱年代学的な手法の融合が、炭酸塩鉱物の沈殿年代のさらなる制約に対して有 益である。



図 4.3-1 炭酸塩鉱物試料の採取位置(DH-15)に最も近い DH-2 RA03(深度 495.2m)の t-T path

#### 5. まとめ

炭酸塩鉱物中の包有鉱物は、炭酸塩鉱物が形成される途中で取り込まれたものであり、その成 長過程に関する情報を有する。このため、包有鉱物中の微小な構造や組成の違いとその成因の解 明は、炭酸塩鉱物の成長を議論するうえで重要となる。特に、包有鉱物の晶出温度や晶出年代に 着目することで、炭酸塩鉱物の沈殿年代に制約を与えることができる。この制約は、「炭酸塩鉱物 測定技術」の開発においても、有益な情報となる。

平成 29 年度の共同研究では、まず炭酸塩鉱物中の微小な包有石英に微量なチタン濃度(100 ppm 以下)を測定する分析手法の確立を行った。次にこの分析手法及びカソードルミネッセンス(CL)像観察の結果(表 4.3-1)から、包有石英にはマグマ起源の石英と二次石英の二種があることを見出した。二次石英のチタン濃度は検出限界以下であったが、マグマ起源の石英のチタン 濃度から生成温度 620-780 ℃を決定した。また包有緑泥石の化学組成よりその生成温度が約300℃であることを決定した。

これらの岩石学的手法で得られた包有鉱物の温度条件と熱年代学的手法で得られた土岐花崗岩 体中の温度・時間履歴(*t*-*T* path)の融合により,包有鉱物の生成年代を決定できる(包有石英: 約70 Ma、包有緑泥石:60-50 Ma)。包有石英の形成年代は土岐花崗岩の貫入・定置と同様のタ イミングとなる。このため、本試料の包有石英からは、炭酸塩鉱物の沈殿時期に関して効果的な 制約を与えることはできない。それに対して緑泥石の生成年代は60-50 Maとなり、炭酸塩鉱物 の沈殿時期は60-50 Ma以降と制約を与えることができる。また年代測定法、そしてそれらを用 いた *t*-*T* path 自体も炭酸塩鉱物形成時期を制約するための指標となる。

番号	Qtz01	Qtz02	Qtz03	Qtz04	Qtz05	Qtz06
粒子の形状	破片状	破片状	丸みを帯びる	丸みを帯びる	丸みを帯びる	丸みを帯びる
CL像の特徴	明瞭	明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭	-
チタン濃度(ppm)	128.4±5.6	35.2±5.3	-	n.d.	n.d.	n.d.
TitaniQによる						
結晶化温度(°C)	778±6	636±14	-	-	-	-
	Ļ	Ļ	Ţ	Ţ	Ţ	Ļ
石英の起源	マグマ起源 石革	マグマ起源 石革	二次石英	二次石英	二次石英	二次石英
		FV.				

表 4.3-1 本研究において得られた包有石英の情報

#### 引用文献

- 1) 西本昌司, 鵜飼恵美, 天野健治, 吉田英一, 地下深部花崗岩の変質プロセス解析: 土岐花崗 岩を例にして, 応用地質, vol.49, 2008, pp.94-104.
- 2) Nishimoto, S. and Yoshida, H., Hydrothermal alteration of deep fractured granite : Effects of dissolution and precipitation, *Lithos*, vol.115, 2010, pp.153-162.
- 3) Iwatsuki, T. and Yoshida, H., Characterizing the chemical containment properties of the deep geosphere : Water-rock interactions in relation to fracture systems within deep crystalline rock in the Tono area, Japan, *Geological Society of London, Special Publications*, vol.157, 1999, pp.71-84.

- 4) Yoshida, H., Aoki, K., Semba, T., Ota, K., Amano, K., Hama, K., Kawamura, M. and Tsubota, K., Overview of the stability and barrier functions of the granitic geosphere at the Kamaishi mine; Relevance to radioactive waste disposal in Japan, *Engineering Geology*, vol.56, 2000, pp.151-162.
- 5) 吉田英一, 地層処分 脱原発後に残される科学課題, 近未来社, 2012, 168p.
- 6) 横田秀晴,吉田英一,堆積岩中の物質移動経路となり得る割れ目の構造とその特徴:幌延深 地層研究所における事例,日本地球惑星科学連合 2013 年大会予稿集, 2013, SCG60-03.
- 7) Milodowski, A.E., Tullborg, E.-L., Buil, B., Gômez, P., Turrero, M.-J., Haszeldine, S., England G., Gillespie, M.R., Torres, T., Ortiz, J.E., Zacharias, J., Silar, J., Chvàtal, M., Strnad, L., Sebek, O., Bouch, J.E., Chenery, S.R.N., Chenery, C.A. and Shepherd, T.J., Application of mineralogical, petrological and geochemical tools for evaluating the palaeohydrogeological evolution of the PADAMOT study sites, *PADAMOT Project Technical Report WP2*, 2005, 206p.
- 8) 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度 地層処分技術調査等事業 地質環境長期安定性評価 確証技術開発報告書, 2015, 229p.
- 9) 日本原子力研究開発機構,「炭酸塩鉱物の微小領域分析手法の開発」共同研究報告書, 2017, 30p.
- 10) 日本原子力研究開発機構,「炭酸塩鉱物の微小領域分析手法の開発」共同研究報告書, 2016, 36p.
- 11) Wark, D.A. and Watson, E.B., TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol.152, 2006, pp.743-754.
- 12) 米田哲朗,前田寛之,熱水性鉱床に産する緑泥石の化学組成と緑泥石地質温度計の適用性, Journal of MMIJ, vol.124, 2008, pp.694-699.
- 13) Yuguchi, T., Sueoka, S., Iwano, H., Danhara, T., Ishibashi, M., Sasao, E. and Nishiyama, T., Spatial distribution of the apatite fission-track ages in the Toki granite, central Japan: Exhumation rate of a Cretaceous pluton emplaced in the East Asian continental margin, *Island Arc*, vol.26, 2017, pp.1-15.
- 14) Drivenes, K., Larsen, R.B., Müller, A. and Sørensen, B.E., Crystallization and uplift path of late Variscan granites evidenced by quartz chemistry and fluid inclusions: Example from the Land's End granite, SW England, *Lithos*, vol.252-253, 2016, pp.57-75.
- 15) Frelinger, S.N., Ledvina, M.D., Kyle, J.R. and Zhao, D., Scanning electron microscopy cathodoluminescence of quartz: Principles, techniques and applications in ore geology, *Ore Geology Reviews*, vol.65, 2015, pp.840-852.
- 16) Yuguchi, T., Sasao, E., Ishibashi, M. and Nishiyama, T., Hydrothermal chloritization processes from biotite in the Toki granite, Central Japan: Temporal variations of the compositions of hydrothermal fluids associated with chloritization, *American Mineralogist*, vol.100, 2015, pp.1134-1152.
- Cathelineau, M. and Nieva, D., A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol.91, 1985, pp.235-244.
- 18) Kranidiotis, P. and MacLean, W.H., Systematics of chlorite alteration at the Phelps

Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec, *Economic Geology*, vol.82, 1987, pp.1898-1911.

- Jowett, E.C., Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer, GAC/MAC/SEG/ Joint Annual Meeting (Toronto) Abstract, 1991, 16-A62.
- 20) Yuguchi, T., Iwano, H., Kato, T., Sakata, S., Hattori, K., Hirata, T., Sueoka, S., Danhara, T., Ishibashi, M., Sasao, E. and Nishiyama, T., Zircon growth in a granitic pluton with specific mechanisms, crystallization temperatures and U-Pb ages: Implication to the 'spatiotemporal' formation process of the Toki granite, central Japan, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol.111, 2016, pp.9-34.
- 21) Yuguchi, T., Amano, K., Tsuruta, T., Danhara, T. and Nishiyama, T., Thermochronology and the three-dimensional cooling pattern of a granitic pluton: an example from the Toki granite, Central Japan, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol.162, 2011, pp.1063-1077.

### 付録4

## 「地質環境長期安定性評価確証技術開発委員会」の開催実績

A. 第1回委員会開催実績

B. 第2回委員会開催実績

日	時	平成 29 年 8 月 9 日(水) 13 時 00 分~17 時 30 分
場	所	経済産業省 別館1階 114各省庁共用会議室
審議	事項	平成 29 年度の計画の概要について報告し、実施内容とアプローチの適切性の観点から審議・検討を行っていただく。
主なコメント	地質環境長期変動モデルの開発	本成果は、概要調査や精密調査が始まった時に NUMO が使用できるツールとして とりまとめる。
		地質環境長期変動モデルの柔軟性とか汎用性を整理して提示してもらいたい。
		可視化のプレゼンテーションに数式の提示は必要ないが、どういうプロセスを経て 作成されたものかについての説明は必要である。
		地形・地質モデルの地形変化シミュレーションによる検証については、その検証過 程が論理的かどうか確認する必要がある。
		とりまとめには、革新的要素技術と長期変動モデルとのインタラクションや、革新 的要素技術が長期変動モデルの枠組みの中で果たす役割を示した方が良い。
	革新的要素技術の開発	後背地解析のフローにおける「意思決定の支援」というのがわからない。ISIS の中 に取り込んでいくのか。
		後背地の基盤岩の試料はどのくらいの量が必要になるのか。少数のサンプルでは議 論にならないのではないか。
		九州南部のせん断帯については、二次的な特徴・変動であるとも考えられ、特に、 九州にいくつか点在するカルデラなどでの変動の方が重要だ(大きい)と思われる。 今後、数万~十数万年オーダーの議論を行う際には、他の主要な変動も一緒に検討 し地質などのデータとの整合性をとる必要があるのではないか。
		熊本地震の発生を踏まえ、広域の変動を考慮して地殻変動のモデリングしてみては どうか。
		熊本地震の余効変動は特殊で、断層沿いの変位も大きい。九州大学や国土地理院も 解析を行っているが、地震時のみならず、地震後の変動も考慮する必要があり、熊 本地震に起因する変動の除去は難しい問題であると思われる。

# 付録 4-A 第1回委員会開催実績

		粘性係数の計算については、この事業の中で過去に東北地方を対象として行ってい るが、熊本地震についても同様の解析が可能であると思われる。国土地理院も余効 すべりだけでは地震後の変動を説明できないため、粘弾性を考慮した解析を行って おり、下部地殻の粘弾性構造を考慮することで、本事業で取得したデータもうまく 利用できるかもしれない。 測地学的ひずみ速度と地質学的ひずみ速度は、昔から、一桁以上の違いがあること
		は良く知られており、様々な検討を行ってきたように見えるが、それらの違いに対 する解答は得られたのか。
	革新的要素技術の開発(つづき)	変位速度プロファイルで、すべり速度が 6.8mm/yr は中央構造線と同等の速度であ る。九州南部のせん断帯が最近の若い時代に活動を開始したという考えならば、活 動が開始してから間もない時期に大きなすべり速度で運動しても問題はないのか。 また、そのように理論的な背景と観測事実と合わない箇所を議論しても面白いと思 う。
主なコメン		平成 29 年度は C 級の活断層も導入して、ひずみ速度の解析を行うとあるが、活断層の平均変位速度を変化させて、測地学的ひずみ速度に合せる(フォワードモデリング)という思想か。また、C 級の活断層については、データは無いのではないか。また、平均変位速度はどのようにして与えるのか。さらに、C 級の活断層データを考慮するモチベーションは何か。
<u>ゝ ト (つづき</u>		詳細な浅部の地下構造を考慮しても、地殻変動への寄与は少ないのではないか。地 下構造の高い解像度に対して、GNSS などの解像度は低いのではないか。検証する のも難しいのではないか。
Ŭ		炭酸塩鉱物中の石英は砕屑物である可能性が高く、砕屑物のできた年代と炭酸塩の できた年代が大きく異なることがあるため、この点は良く考察する必要がある。
		石英や緑泥石や長石の生成温度範囲はどちらかというと高温生成鉱物の議論であ る。もう少し低温で生じる鉱物について焦点を当てた方が地層処分という観点や現 代の地下水の年代との比較において良いのではないか。また、着目している岩体の ヒストリーを把握していることを示したうえで、このような手法を試しているとい うことを明確にした方が良い。
		標準試料の人工作製はなぜ実施しているのか。石筍など鍾乳石は適さないのか。 <sup>14</sup> C 年代などとクロスチェックできれば良いと思う。
		地下水について、電中研の行っている事業とのクロスチェックなどリンクはないの か。もう少しリンクを張って電中研でやれていないものをこちらの事業でやってい るというアピールをしたほうが良い。
		測れる炭酸塩鉱物と測れない炭酸塩鉱物があると思う。あらゆる炭酸塩鉱物が測れ ると捉えられかねないので、取り纏める際には、この手法で測定できないものは他 の手法でフォローしないといけないなど、適用範囲を示す必要がある。

主なコメント(つづき)	総合討論	当初計画や途中の計画見直しを含めて、今年度での積み残しはあるか。積み残しが あるのであれば、現在開催されている調整会議で議論しなければならない。
		「地質環境長期安定性評価確証技術開発」としては、一通りのメニューは5ヶ年の 成果として提示できるとしたうえで、それを踏まえて、その先のステップとしてど ういったものが日本にとって必要なものなのかを、調整会議ベースで NUMO ニー ズも踏まえつつ、必要に応じて、JAEA で議論していただきたい。
		これから出る候補地のそれぞれに対して、この事業で開発した手法が適用され、ど う情報が得られるかどうかが重要だと思う。
		統合モデルの一つの結果として、地形変化と気候が長期安定性の水理に効いてくる というのは結論としてあるが、気候をこれからどう予測していくかという点には触 れていない。その点については積み残しがあるのではないかと思う。
		今回の事業の結果を踏まえたうえで、その後を積んでいくようまとめて整理すると よい。
		透明性を高める目的でシミュレーションにおいて使用したツールやデータセットな どの情報を公開するとよい。もともとオープンデータを使っているのであれば、そ れらを整理して示す。

日	時	平成 30 年 2 月 1 日 (木) 13 時 30 分~17 時 30 分
場	所	経済産業省 別館1階 114各省庁共用会議室
審議	事項	平成 29 年度の実施内容の概要について報告し、平成 25 年度から平成 29 年度 までの 5 年間の成果をどのように総括していくかという観点から、審議・検討 を行っていただく。
主なコメント	1de	パラメータを選ぶ際の確度、どういった理由で設定したのかという説明はあっ たが、それ以外の要素についての議論を整理できることが望ましい。
	地質環境長期変動モデルの開発	今後将来予測をしていくとなった時に、どうやってパラメータを絞り込むのか ということが焦点になってくる。パラメータを設定した際のバックグラウンド を定量的に示すやり方を検討していただきたい。
		地形変化シミュレーションについて、どのくらい柔軟性を持って解析できるシ ステムになっているのか。解析した結果が分かったら、それを上手く反映させ 繰り返し解析して最適化していくプロセスがというのが重要である。
		モデルの開発について、説明会などで説明した時に一般の方々にどうやって納 得してもらうのかということが大事である。 処分場選定とは関係なく適用事例 が紹介できるといいと思う。
	革新的要素技術の開発	重鉱物の高速定量分析において、従来よりもどのくらい早く(効率よく)分析 できるようになったのかがより具体的(定量的)に示せると良い。
		後背地解析技術に限ったことではないが、成果についてはレビューを受けた り、論文発表などを今後も進めていただきたい。
		測地学的ひずみ速度においては、2011 年東北地方太平洋沖地震の発生に伴って、内陸の断層による運動の影響が相対的に小さくなってしまうことに注意が 必要である。
		面積ひずみ速度では、特にプレート境界型地震による影響が大きい地域(例えば、室戸・房総など)において、上下方向の運動についても検討できるとよい。
		せん断帯が若い時代に開始した活動でないと考えた場合、議論のポイントは、 そのような現象が継続しながらも活断層として残っていないということとな る。

## 付録 4-B 第 2 回委員会開催実績

主なコメント(つづき)	革新的要素技術の開発(つづき)	本事業では広範囲をモデル領域として設定したが、注目する現象に対して、よ り特価したモデル設定を行うことが望ましい。
		より詳細なシミュレーションを行うために重要となる不連続面の導入につい ては、それに係わる既存の手法を組み込むこと等により、解決できる問題だと 考えられる。
		本事業を通じて炭酸塩鉱物の年代測定が可能となったことは理解した。今後、 より若い年代の試料の分析も可能になり適用範囲が広がっていくことを期待 したい。
	総合討論	国民の皆様に理解していただかないと地層処分の事業は進まないので、理解促 進のための手段を用意していくことが重要である。今後は、新しい研究課題に 取り組むだけでなく、これまで進めてきた研究内容・成果について、いかに説 明し普及させていくかについても重点的に取り組むべきである。
		国民の方々が事業の内容を全て理解することは難しいので、知識人と呼ばれる 人たちに賛同されるというのが一つの指標になる。それは、研究でいうと論文 を投稿して受理されるということなので、論文という形での成果公表も進めて いただきたい。
		特にシミュレーションについて、後で検証できるというのが非常に重要であ る。ブラックボックスがないように、追試できるように成果をとりまとめてい ただきたい。