

## 単結晶ジルコンの段階加熱実験—アルゴン抽出

兵藤 博信

岡山理科大学フロンティア理工学研究所  
〒700-0005 岡山市北区理大町1-1

2020年12月15日受理

ジルコンに含まれる希ガスを分析する目的でジルコン単結晶の段階加熱実験を行った。 $^{40}\text{Ar}$ に関しては単粒子の大きさ(100~200ミクロン)や包有物にも依存するが、全量で $10^{-8}$  -  $10^{-10}$ ccSTP程度が放出された。段階加熱による放出パターンは特徴的で、1000℃を超えるまでは全体の20-30%しか放出されないものがある。1000℃付近の最大放出フラクションの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は明らかに300を超えるので何らかのK-Ar年代を記録していると考えられる。ただし形成時に捕獲された過剰アルゴンを否定するものではないが、高温で抽出されることから二次的に捕獲されたものではないと考えられる。他の可能性としてはジルコンにカリウムは存在しないので多量の $^{40}\text{Ar}$ の起源はおそらくジルコンに含まれた包有物によるものであると考えられる。抽出温度が高いことから微量測定が可能な $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代の適用可能性が示唆される。

### 1. 初めに

U-Pb年代測定に用いられるジルコンは閉止温度が高い(>800℃)という特性があり、ジルコン形成時の地質事象を記録する時計として用いられる。ジルコンにはしばしばガス、液体、鉱物の包有物が含まれ、それらがU-Pb系と同様に形成時から保存されている可能性がある。一方ジルコンはウランを含むので自発核分裂の際に発生する $\alpha$ 線によってヘリウムが生成され、またそれが放射損傷をおこすためヘリウムおよび他のガス状の同位体測定には適していないとも考えられる。年代測定を行う前に予備実験としてジルコンに対して希ガスとくにアルゴンが抽出可能な量で存在するかを検討する段階加熱実験を行った。

### 2. 実験

単結晶、及び微量の試料はレーザー加熱による質量分析計である(Hyodo, 2008)。鉱物中のアルゴンはごく微量であると予想されるためなるべく古いジルコンとして冥王代のジルコンをを用いた。ジルコンは透明度の高い鉱物であるので、1000℃を超える加熱では放熱が吸熱を上回る場合があり温度制御は不安定になる。これは記録された温度が直前のステップより低くなることや、脱ガス量も極端に減少することから判別できる。そのような場合レーザー光を近赤外線に変更し、急激な温度上昇で融解させた、一部はそれでも融解しないものもあった。

### 3. 結果

実験結果の例を表1a, 1b, 図1a, 1bに示す。試料から計測される $^{36}\text{Ar}$ は微量であり計測の限界に近いので、誤差が大きい。したがってたとえば $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 同位体比は正確な値にならない(特に誤差)。ブランクの $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比は大気の数値ではないので、装置に付着した微量の炭化水素や塩素及び試料から放出された塩素の残留効果等が原因と思われる。 $^{40}\text{Ar}$ は500-800℃である程度放出され、1000℃以上で大部分を放出するタイプと1000℃まではほとんど放出がなく、1000℃以上で一気に放出されるタイプがある。測定した試料では後者の方が数的には多い。おそらく500-800℃で放出されるタイプはガスか液体の包有物であると考えられ、1000℃以上で放出する部分は鉱物の包有物であると推察される。

### 4. 考察

900℃以下である程度(20-30%)の $^{40}\text{Ar}$ を放出する試料もあるが、どの試料も主要なアルゴンは1000℃を超えてから放出される。仮にアルファ崩壊による損傷でジルコンがミクロのレベルでズタズタになりガス状の物質に対しては透過率が非常に高いとすると、1000℃以上で抽出されるアルゴンは少なくともジルコンにかなり安定的にトラップされていることになる。すなわち鉱物の様な固体の形で保持され、その周りをジルコンが固めているためジルコン自身が融解するレ

ベルでない普通の鉱物の様にすぐにはアルゴンを放出しないと推定される。

高温での $^{40}\text{Ar}$ の起源はジルコン形成時に周囲の $^{40}\text{Ar}$ 分圧が高ければ過剰アルゴンとして捕獲される。しかしその場合、ガスのままなので時間経過するにつれて増えていく放射損傷によって形成されたチャンネルを通して温度上昇とともにガス放出が徐々に進みやすい状況が生まれる。また高温で放出される $^{40}\text{Ar}$ は明らかに $10^4$ から $10^5$ の $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比をもつため何らかの年代を保持していると考えられる。保持される年代がジルコンの形成年代や地質事象と対応するかは未知であるが $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定が可能であることを示唆している。

## 5. まとめ

ジルコンの単結晶および微小単結晶数粒を段階加熱

法し $^{40}\text{Ar}$ の放出パターンを検出した。放出は500-900°Cの低温部と1000°C以上の高温部に分かれるが、 $^{40}\text{Ar}$ の主要放出部分は多くの試料で高温にある。このことから、ジルコンに含まれる包有物のうち低温に代表されるのはガスおよび液体であり、高温部は鉱物であると推察される。高温の部分を利用して $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法を用いてジルコンの初期的形成年代を測定可能なことが示唆された。

## 参考文献

Hyodo, H. (2008) Laser Probe  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: History and development from a technical perspective. *Gondwana Research* **14**, 609-616.

Table1a  $^{40}\text{Ar}$  released (sample1)

Temp.(°C)	$^{36}\text{Ar}$ cm <sup>3</sup> STP	Error cm <sup>3</sup> STP	$^{40}\text{Ar}$ cm <sup>3</sup> STP	Error cm <sup>3</sup> STP	%	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Error
499	1.47E-15	1.53E-14	1.26E-10	3.05E-12	1.11	8.54E+04	8.88E+05
597	1.11E-14	1.41E-14	5.39E-10	7.05E-12	4.76	4.86E+04	6.15E+04
693	0.00E+00	1.27E-14	4.05E-10	5.22E-12	3.57	-	-
802	1.37E-14	1.09E-14	4.63E-10	5.94E-12	4.08	3.39E+04	2.70E+04
894	-1.61E-15	1.02E-14	5.36E-10	1.29E-11	4.73	-3.33E+05	2.10E+06
993	1.25E-14	1.68E-14	3.19E-10	3.96E-12	2.81	2.55E+04	3.43E+04
1083	-1.60E-14	1.63E-14	4.64E-11	1.08E-12	0.41	-2.90E+03	2.94E+03
1169	-5.93E-15	1.69E-14	8.10E-11	1.53E-12	0.71	-1.36E+04	3.89E+04
1131	1.23E-15	1.56E-14	3.93E-10	4.99E-12	3.47	3.19E+05	4.03E+06
1500	-3.93E-14	1.33E-14	8.43E-09	9.40E-11	74.35	-2.15E+05	7.27E+04
Total	4.00E-14	4.55E-14	1.13E-08	1.24E-10	100.00	2.84E+05	3.23E+05
Blank	1.31E-13	8.06E-15	6.02E-12	1.17E-12	0.05	4.61E+01	9.40E+00

Table1b  $^{40}\text{Ar}$  released (sample2)

Temp.(°C)	$^{36}\text{Ar}$ cm <sup>3</sup> STP	Error cm <sup>3</sup> STP	$^{40}\text{Ar}$ cm <sup>3</sup> STP	Error cm <sup>3</sup> STP	%	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	Error
598	2.51E-14	1.97E-14	8.85E-11	1.46E-12	0.95	3.52E+03	2.76E+03
702	8.81E-15	1.61E-14	7.53E-10	1.07E-11	8.05	8.55E+04	1.56E+05
790	0.00E+00	1.84E-14	1.96E-09	2.17E-11	20.99	-	-
897	-3.39E-14	1.87E-14	3.85E-09	5.50E-11	41.24	-1.14E+05	6.27E+04
1019	1.38E-14	1.61E-14	1.85E-10	2.41E-12	1.98	1.33E+04	1.55E+04
1133	7.96E-15	1.69E-14	1.06E-10	1.56E-12	1.13	1.33E+04	2.81E+04
1212	8.54E-15	1.51E-14	6.33E-11	1.00E-12	0.68	7.41E+03	1.31E+04
1259	-5.31E-15	1.34E-14	6.73E-11	1.43E-12	0.72	-1.27E+04	3.19E+04
1600	3.08E-12	2.35E-13	2.27E-09	4.73E-11	24.27	7.37E+02	5.84E+01
Total	3.14E-12	2.41E-13	9.35E-09	1.13E-10	100.00	2.97E+03	2.30E+02
Blank	1.17E-13	1.30E-14	2.06E-12	2.64E-13	0.02	1.76E+01	2.99E+00

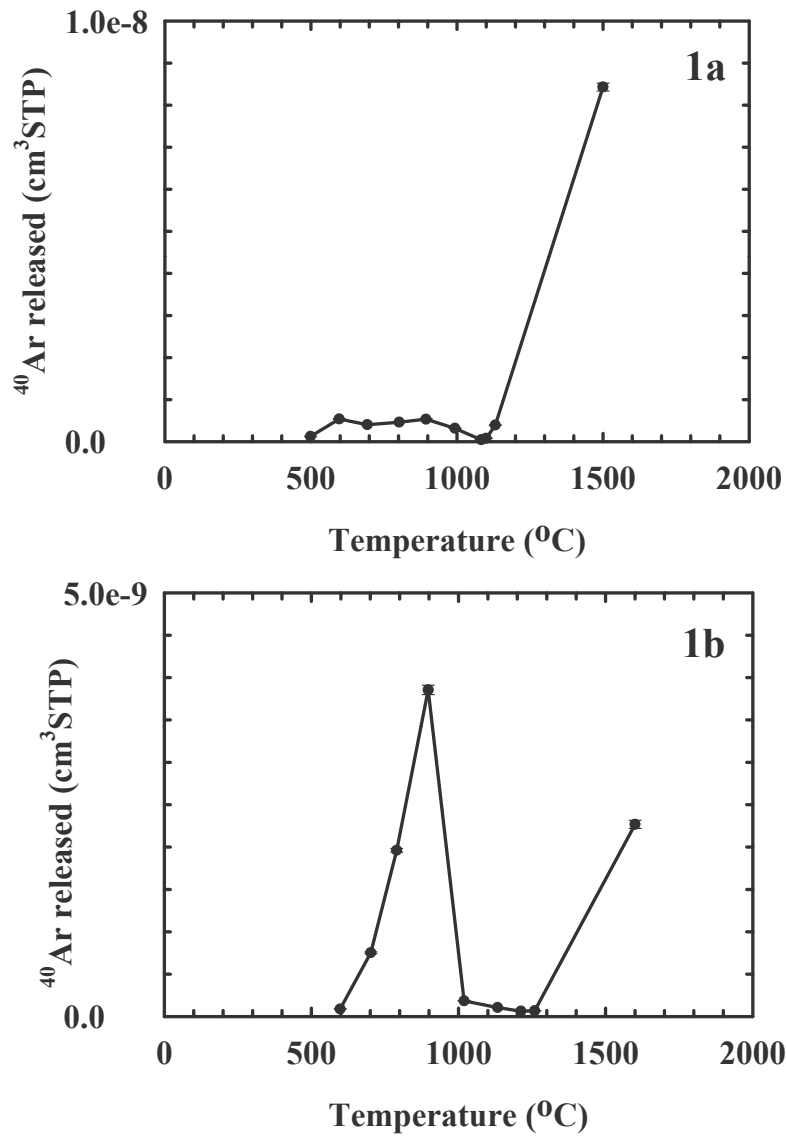


Fig 1a  $^{40}\text{Ar}$  release pattern of zircon1 during step heating. Major release is observed above 1000 degrees. 1b  $^{40}\text{Ar}$  release pattern of zircon2. Relatively large release is observed below 1000 degrees, but comparable release still exists above 1000 degrees.

## Step heating experiment on single grain zircon —Argon release pattern

Hironobu Hyodo

*Institute of Frontier Science and Technology Okayama University of Science  
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005 Japan*

Step heating experiments were carried out on a single grain zircons to investigate a possibility of extracting  $^{40}\text{Ar}$ . The total amount of  $^{40}\text{Ar}$  from a zircon grain varies from  $10^{-10}$  to  $10^{-8}$   $\text{cm}^3\text{STP}$ . Some grains release  $^{40}\text{Ar}$  between 500-900 degrees, and others only release it above 1000 degrees. In any case, major releases always occur above 1000 degrees. The  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio exceeds the atmospheric value, and extraordinary large. The fractions may reflect a result of excess argon trapped in the formation stage of zircons. However, it clearly indicates that the argon is not acquired in the secondary event because of high extraction temperature. Another possible origin of the large amount of  $^{40}\text{Ar}$  is mineral inclusions during the zircon crystallization, suggesting a possibility of  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age determination.