

2種の抽出クロマトグラフィー樹脂を用いた、珪酸塩試料からのウラン・トリウムの新しい分離法

A new separation technique for uranium and thorium from silicate rock samples using two extraction chromatographic resins

横山 哲也 [1], 牧嶋 昭夫 [1], 中村 栄三 [2]

Tetsuya Yokoyama [1], Akio Makishima [1], Eizo Nakamura [2]

[1] 岡大・固地研, [2] 岡山大・固地研

[1] ISEI, Okayama Univ, [2] ISEI(Misasa), Okayama Univ.

抽出クロマトグラフィー樹脂U/TEVA及びTEVAを用いて珪酸塩試料からの新しいU・Thの分離法を開発した。本法は従来のAG1X8やU/TEVAを用いた方法に伴う全ての問題点を克服し、塩基性岩から酸性岩まで分離可能にした。本法におけるU・Thの回収率はほぼ100%であった。また、U・Th両フラクションには他元素は混入せず、ブランクもUは<10pg、Thは<19pgと低いため、TIMSによる分析に直接供することができる。

U-Th放射非平衡は岩石学、年代学、海洋学などにおける様々な地質学的現象を解明するための有用なトレーサーとして広く用いられている。近年U・Th同位体の精密測定は従来の α 線計測に替わり表面電離型質量分析計(TIMS)で行われるようになってきているが、そのためには高純度でのU・Thの単離が必要である。現在世界的には陰イオン交換樹脂AG1X8を用いた単離が標準であるが、この方法ではUとFe・Pbの分離が困難であるため操作が複雑にならざるを得ない。また我々の追試では、岩石試料の分解に用いた過塩素酸に由来する ClO_4^- イオンが、分離の際にマトリックス効果を引き起こし、U・Thとその他の元素の分離を著しく妨害することが明らかとなった。

近年、U/TEVA・spec及びTEVA・specという、U・Thに強い選択性を持つイオン交換樹脂が開発された。特にU/TEVAはキレートタイプの樹脂であり、共存する陰イオンに影響を受けにくいという特徴がある。しかしこれらの樹脂の実用例は少なく、その実用例においても、ThがUフラクションに混入したり、精製の困難な試薬を用いてブランク増加の原因となっているという問題がある。更に我々は実用例を追試した結果、ThフラクションやUフラクションにそれぞれテーリングが生じてTh・Uの回収率を下げっており、そのためU・Th濃度が低い試料(例えば斑晶鉱物)への適応が不可能であることを発見した。

本研究ではU/TEVA及びTEVAを用いて上記の問題を全て解決する新しいU・Thの分離法を開発した。多様な化学組成への対応性を評価するため、5種の異なる火成岩(かんらん岩、アルカリ玄武岩、玄武岩、安山岩、流紋岩)を試料として用いた。試料の量は、TIMS分析に必要なU・Thの量(50ng、及び200ng)を含むように決定した。分離の前処理である試料の分解については、昨年の合同学会で発表した方法(横山他、1998)を採用した。この方法は珪酸塩試料を酸分解する際に生成する、難溶性フッ化物沈殿物を効果的に抑制し、その結果分解においてU・Thを高収率(ほぼ100%)で回収することができる。また、Thがフッ化物として存在したまま分離を行うと、ThがU/TEVA樹脂に吸着できず、効果的な分離が行えないことから、本分解法のように、フッ化物の生成を防ぐことが必要不可欠である。

U/TEVAを0.5mLのカラムに充填し、分解した試料溶液(1mLの4M硝酸溶液)を注入した後、5mLの4M硝酸により主成分元素を回収した。次に6mLの5M塩酸でThを回収し、最後に6mLの0.1M硝酸によりUを回収した。ICP-MSを用いてこの分離過程における38元素の溶離曲線を描いたところ、Zrを除く全ての元素において岩石種に依存しない同一の溶離曲線が、テーリングなしに得られ、Th・Uとその他の元素を完全に分離できた。Zrは岩石種によって異なる挙動をとり、Thフラクションに多量のZrが混入した。これはU/TEVAがZrを弱く吸着する性質があり、その挙動が岩石中のZr含有量に依存しているためである。ThとZrを分離するため、Thフラクションは更に0.3mLのTEVAを充填した第2カラムに通した。まずThフラクションを1mLの2M硝酸溶液にしてカラムに注入後、7mLの2M硝酸によりZrを溶出した。Thは続いて4mLの0.1M硝酸により回収し、ThとZrを完全に分離した。これらの操作によるTh・Uの回収率はほぼ100%であり、回収したU・Thフラクションへの他元素の混入は認められず、TIMSでのTh・Uの同位体測定に直接供することができる。

本分離法は従来に比べ少量かつ低濃度の酸での分離を可能としており、その結果ブランクをUは<10pg、Thは<19pgに抑えることに成功した。また、本法は共存イオンに影響されないことから、珪酸塩試料のみならず、リン酸塩、炭酸塩試料や、海水、地下水などにも用いることが可能である。更にU/TEVAによる分離におけるRb・Sr・La・Ce・Nd・Sm・Pb等の微量元素の回収率はいずれも90%を超えていた。従って同一試料からこれら元素を回収し、同位体比をも測定することができ、Th・Uの結果と合わせ、マルチ同位体システムティクスによる詳細な地球化学的議論が可能である。