フィッション・トラック　ニュースレター　第１６号　1-5　２００３年

LA-ICP-MS FT 年代測定法のための年代式の展開

長谷部徳子 [*,**]・Jocelyn Barbarand[**]・Andrew Carter[**]・Tony Hurford[**]

Age equation for LA-ICP-MS FT dating

Noriko Hasebe[*,**], Jocelyn Barbarand[**], Andrew Carter[**] and Tony Hurford[**]

[*] 金沢大学自然計測応用研究センター，Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

[**] ロンドン大学地球科学教室，Department of Earth Sciences, University College London

1．はじめに

近年，レーザー溶融誘導結合プラズマ源質量分析器（以下 LA-ICP-MS と略す）による微小領域での様々な化学組成・元素組成の分析が可能となっている．フィッション・トラック（FT）年代測定にはウラン 238 の定量が不可欠である．現在はウラン 238 を直接定量するのではなく，原子炉における熱中性子照射によるウラン 235 の誘導核分裂を利用して，年代標準試料との相対年代測定となるゼータ較正法で年代決定している．熱中性子照射は原子炉で行うが，近年の原子炉を取り巻く厳しい情勢を考えると，LA-ICP-MS によるウラン濃度測定を真剣に考える時期になっている．当研究会においても LA-ICP-MS を用いた年代測定に関する研究には多くの方が興味を持っている（例えば Kimura et al., 2000）．そこで今回は LA-ICP-MS によって得られるウラン濃度を用いた年代式の展開について紹介する．岩野他（2000）にも年代式の展開について詳しく述べられているが，本稿では岩野他では触れていない放射性壊変式からの展開を紹介する．

2．年代式の展開

ウラン 238 はアルファ粒子放出と，自発核分裂の二つの壊変系列がある．よって年代式の基本となる放射性壊変式は次のようなものである．

$$D_t = \frac{\lambda_f}{\lambda_D} \cdot {}^{238}N \cdot \left(e^{\lambda_D \cdot t} - 1\right) \qquad (1)$$

ただし，

D_t=t 年後の単位体積あたりのウラン 238 の自発核分裂のイベント数 (cm^{-3}),

λ_f= ウラン 238 の自発核分裂壊変定数 ($8.46 \times 10^{-17}\ a^{-1}$, Spadavecchia and Hahn, 1967),

λ_D= ウラン 238 の全壊変定数 ($1.55125 \times 10^{-10}\ a^{-1}$, Jaffey et al., 1971),

${}^{238}N$= 現在のウラン 238 の単位体積当たりの個数 (cm^{-3}),

t=FT 年代 (a).

LA-ICP-MS 分析では通常ウラン 238 の濃度を μg/g で得ることができる．これはレーザーで溶融された体積を補正するために必要となる標準試料の化学組成もしくは同位体組成がどのような単位で得られているかに依存する．標準試料として NIST の標準ガラスを利用することが多いため，その標準ガラスの化学組成の単位として使用されることが多い μg/g，重量による割合ということで以下単位を ppm とあらわす．ppm 濃度を用いると，${}^{238}N$ は以下のようにあらわすことができる．

$${}^{238}N = {}^{238}U \cdot 10^{-6} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot d \qquad (2)$$

ただし，

N_A= アボガドロ数,

${}^{238}U$= ウラン 238 の濃度 (μg/g=ppm),

d= 鉱物の比重（例えばアパタイト 3.2 g/cm^3 ジルコン 4.7 g/cm^3 とする），
M= ウラン 238 の質量数.

自発トラックの計測は，通常研摩した観察面をエッチングし，自発トラック密度（ρ_S cm^{-2}）として値を得る.

単位体積当たりのイベント数 D_t に対して，あるファクター（割合）R をかけた分だけが観察面で観察できるとする．このとき，ρ_S は以下のように表せる.

$$\rho_s = D_t \cdot R \cdot k \tag{3}$$

ここで，k は観察に伴う不確定要素，例えば顕微鏡の精度やエッチングに依存する定数とするが，ここではこの値を 1 とする.

(1) 式に (2) を代入し，それをさらに (3) に代入すると，

$$\rho_s = \frac{\lambda_f}{\lambda_D} \cdot {}^{238}U \cdot 10^{-6} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot d \cdot \left(e^{\lambda_D \cdot t} - 1\right) \cdot R \cdot k \tag{4}$$

これを t について解くと，

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln\left(1 + \frac{\rho_S \cdot \lambda_D \cdot M}{\lambda_f \cdot {}^{238}U \cdot 10^{-6} \cdot N_A \cdot d \cdot R \cdot k}\right) \tag{5}$$

誤差（σ）は測定値である ρ_S の計数誤差と ^{238}U の測定誤差から，

$$\sigma = t\sqrt{\frac{1}{N_s^{\,2}} + \delta^2} \tag{6}$$

ただし，
N_S= 計測した自発トラック数，
δ= ウラン濃度測定に伴う誤差.

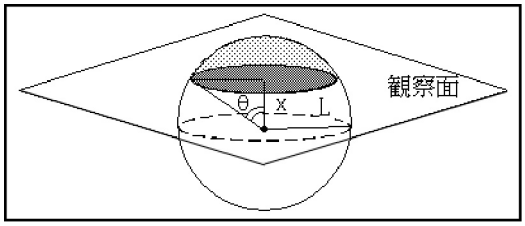

図 1. ウラン原子の位置と観察面の関係.

3. ファクター R の見積もり

一つの自発トラックが観察面を横切って計測される確率は，(a) そのトラックの半長，つまり分裂した後の粒子がどれくらいの距離を旅するかと，(b) 壊変したウランのもとの場所とその観察面の距離に依存している.

観察面から x μm の距離にあるウラン原子（図では半径 L μm の球の中心）は，半球上であみかけの方向に分裂片を飛ばせば観察面に到達するが（観察面と半球の交面は濃い網掛け模様で示している），それ以外の方向に飛ばした場合は観察面に到達しないことからその確率は計算できる．ただしトラックの半長が，ウラン 238 の各原子で一定であり，結晶の方位性に依存しないと仮定する．半球の面積に対する網掛け部分の面積の割合ということで以下のようになる.

$$P_x = \frac{\int_0^{\theta} 2\pi L \sin\theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi L \sin\theta d\theta} = 1 - \cos\theta = \frac{L - x}{L} \tag{7}$$

ここで，
P_x = 観察面から x μm の距離にあるウラン原子が自発核分裂した際に分裂片が観察面に到達する確率，
θ= 図参照，
L = 自発核分裂片の到達距離すなわちトラックの半長 (μm)，
x = ウラン原子と観察面との距離（μm）．ただし，L ≧ x ≧ 0 である.

観察面から x μm 離れた場所での自発核分裂イベントの個数（かりに D_x とする）が一定だとすると，観察面で観察できるトラック

の割合は,

$$\frac{\int_0^L P_x \cdot D_x dx}{\int_0^L D_x dx} = \int_0^L P_x dx = \frac{L}{2} \qquad (8)$$

である．上下両面からの寄与を考慮するとファクターRは,

$$R = 2 \times \frac{L}{2} = L \qquad (9)$$

となり，トラックの半長と等しくなる．

4．各定数について

年代式（5）において ρ_s および ^{238}U が測定値である．定数としては λ_D，λ_f，M，N_A，d，R，kの7つがあり，このうち λ_D，M，N_A の3つの定数についてはほとんど議論の余地はないが，他の4つの定数については，どの値を選ぶかいろいろな可能性がある．

まず比重であるが，アパタイトは3.2 g/cm^3，ジルコン4.7 g/cm^{3}との記載が教科書には多い．とはいえ化学組成によって変化するのは確実であり，どのような値を採用するかによって±1.5%ほど結果の年代値に影響がでる．

Rすなわちトラックの半長Lについては，トラックを蓄積しはじめて以降，熱的な影響を受けていない鉱物におけるトラック長測定によって決定できる．アパタイトでは，7.5 μm=7.5 × 10^{-4} cm (Gleadow et al., 1986)，ジルコンでは，5.5 μm=5.5 × 10^{-4} cm (Hasebe et al., 1994など）の値が提唱されているが，これも核分裂が確率過程であることを考えると，±3%ほどの誤差を含んでいると思われる．観察定数kは，これまであまり厳密に見積もられた例はない．通常の年代測定に用いられているゼータ較正法においては，実験定数zetaに含めることが可能なことがその大きな理由である．適正なエッチング条件，精度の良い顕微鏡を用いることにより，kが1からかけ離れることを防ぐことができる．

自発核分裂壊変定数としてどの値を利用するかが大きな問題である．ゼータ較正法が導入された背景には，原子炉照射に伴って導入される各定数の決定の難しさもさることながら，壊変定数をどの値にすべきか，研究者間で同意が得られなかったことが大きい．今回はHurford (1998) やVan den Haute et al. (1998) 等の議論や，最近の結果（Gudes, et al., 2003）を鑑みてSpadavecchia and Hahn（1967）の値を採用した．どの値を採用するかによって結果の年代値が±10%ほども変化する．ジルコン，アパタイトのそれぞれの年代式は上述の値を採用して定数を計算すると以下のようになる．定数の計算にあたり，地質学で通常用いられる単位に換算して式をたてた．

$$t(Ap) = 6.45 \times 10^3 \times \ln\left(1 + \frac{3.02 \times 10^{-1} \cdot \rho_s}{^{238}U}\right) \qquad (10)$$

$$t(Zr) = 6.45 \times 10^3 \times \ln\left(1 + \frac{2.80 \times 10^{-1} \cdot \rho_s}{^{238}U}\right) \qquad (11)$$

ただし,
tの単位 (Ma),
ρ_s の単位 (10^6 cm^{-2}),
^{238}U の単位 (ppm).

5．年代標準試料利用の可能性

不確定な定数である λ_f，d，R，k 項を含む定数についてはそれを ε とおいて，ゼータ較正法と同様に年代標準試料を用いる方法で決めることもできる．

$$t = 6.45 \times 10^3 \times \ln\left(1 + \varepsilon \cdot \frac{\rho_s}{^{238}U}\right) \qquad (12)$$

ε は以下の式で求めることができる．

$$\varepsilon = \frac{^{238}U}{\rho_s} \cdot \left\{ \exp\left(\lambda_D \cdot t_{std}\right) - 1 \right\} \qquad (13)$$

ただし，

^{238}U= 年代標準試料のウラン 238 濃度 (ppm),

ρ_s= 年代標準試料の自発トラック密度 (10^6 cm^{-2}),

t_{std}= 年代標準試料の reference 年代 (Ma).

6. おわりに

年代標準試料に頼って求める測定定数 ε を導入するかどうかについては，選択の余地があるが，壊変定数やトラック半長も測定値に過ぎないことを考えると，どちらの手法も大差なく思われる．これらの値が物理的法則に基づき計算で求められるならば，年代標準試料を用いない方法を推奨したいところであるが，核の壊変過程について統計的に理解している現状では統計的にとり扱うしかない．定数 ε は当該研究室で実験条件なども含めて決定できるため，データの質をコントロールするという点では扱いやすいが，標準試料の reference 年代の決定プロセスを考えると，やはり万能ではない（例えば標準試料フィッシュキャニオンタフの年代決定についての論議参照；Daze et al., 2003, Lanphere and Baadsgaard, 2001, Schmitz et al., 2003). 大事なのはデータが何を反映してどのくらいの確からしさ（不確からしさ）を持つのか，常に念頭においておくことである．

謝辞

山田隆二氏，西村進氏，吉岡哲氏の 3 名には原稿を読み有用なコメントをいただいた．

参考文献

Daze, A., Lee, J. K. W., Villeneuve, M. (2003): An intercalibration study of the Fish Canyon sanidine and biotite $^{40}Ar/^{39}Ar$ standards and some comments on the age of the Fish Canyon Tuff. Chem. Geol. 199: 111-127.

Gleadow, A. J. W., Duddy, I. R., Green, P. F., Hegarty, K. A. (1986): Fission track lengths in the apatite annealing zone and the interpretation of mixed ages. Earth Planet. Sci. Lett. 78: 245-254.

Guedes, S., Hadler, J. C., Iunes, P. J., Zuniga, A., Tello, C. A., Paulo, S. R. (2003): The use of the U(n, f) reaction dosimetry in the determination of the λ_f value through fission-track techniques. Nuclear Instruments & methods in Physics Research Section A. 436: 215-221.

Hasebe, N., Tagami, T., Nishimura, S. (1994): Towards zircon fission track thermochronology: Reference framework for confined track length measurements. Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sec.). 112: 169-178.

Hurford, A. J. (1998): Zeta: the ultimate solution to fission-track analysis calibration or just an interim measure?, in Advances in fission-track geochronology, edited by P. Van den haute and F. De Corte, Kluwer academic publishers, 19-32.

岩野英樹, 檀原徹, 吉岡哲 (2000): フィッション・トラック法による年代およびウラン濃度算出式の再検討：次世代年代測定システムに向けて，フィッショントラックニュースレター，13, 1-10.

Jaffery A. H., Flyan, K. F., Glendenin, L. E., Bontley, W. C., Essling A. M. (1971): Precision measaurement of half-lives and specific activities of 235U and 238U. Phys. Rev. C4: 1889-1906.

Kimura, J., Danhara, T., Iwano, H. (2000): A preliminary report on trace element determinations in zircon and apatite crystals using Excimer laser ablation-inductively coupled plasma mass

spectrometry (ExLA-ICPMS), Fission Track News Letter, 13, 11-20.

Lanphere , M. A., Baadsgaard, H. (2001): Precise K-Ar, $^{40}Ar/^{39}Ar$, Rb-Sr and U/Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard. Chem. Geol. 175: 653-671.

Schmitz, M. D., Bowring, S. A., Ludwig, K. R., Renne, P. R. (2003): Comment on "Precise K-Ar, ^{40}Ar-^{39}Ar, Rb-Sr and U-Pb mineral ages from the 27.5 Ma Fish Canyon Tuff reference standard" by M.A. Lanphere and H. Baadsgaard. Chem. Geol. 199: 277-280.

Spadavecchia, A. and B. Hahn (1967): Die Rotationskammer und einige anwendungen, Helv. Phys. Acta, 40, 1063-1079.

Van den haute, P., De Corte, F., Jonckheere, R., Bellemans, F. (1998): The parameters that govern the accuracy of fission-track age determinations: A re-appraisal. Advances in fission-track geochronology. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer academic publishers, 33-46.