

## LA-ICP-MS FT年代式その2：ζ較正法への対応

長谷部徳子\*・荒井章司\*\*・田村明弘\*\*\*

### Age equation for LA-ICP-MS FT dating: zeta equivalent calibration

Noriko Hasebe\*, Shoji Arai\*\* and Akihiro Tamura\*\*\*

\* 金沢大学環日本海域環境研究センター, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa Univ.

\*\* 金沢大学理工学域 College of Science and Engineering, Kanazawa University

\*\*\* 金沢大学フロンティアサイエンス機構, Frontier Science Organization, Kanazawa Univ.

#### はじめに

フィッシュントラック年代を決めるためのウラン濃度をLA-ICP-MSを利用して見積もる場合、どのように誤差を見積もるか、年代を求める式をどうするべきか、いくつかの選択肢が可能性である。それら選択肢について紹介する

#### 単粒子のウラン濃度の誤差

年代の誤差には自発トラック密度由来の誤差、ウラン濃度の誤差、および年代式に現れる各点数の誤差を伝搬させる。ここではウラン濃度の誤差について、どのように見積もるか3つの例を挙げる。

<例1> 自発トラック密度を測定した面内で複数スポットでウラン濃度を求め、その標準誤差をとる。図1に掲載したBulk Member Tuffからのジルコン粒子の場合、6点で分析が可能であった。ウラン濃度が均質であるとの仮定がもっともらしい場合、これら6点のウラン濃度の平均および標準誤差を用いることが可能である。この粒子の場合、 $129.1 \pm 2.7$  ppm (標準偏差は6.6 ppm)であった。

<例2>

LA-ICP-MSでウラン濃度を外部標準試料(標準ガラス)、および内部標準同位体(SiやCa)を利用して求める時には(1)式による(ジルコンの場合)。

$$U_{\text{sample}} = \text{SiO}_{2(\frac{\text{sample}}{\text{extst}})} \times U_{\text{extst}} \times \left(\frac{U}{\text{Si}}\right)_{\text{samplesignal}} \div \left(\frac{U}{\text{Si}}\right)_{\text{extstsignal}} \dots (1)$$

ただし、 $\text{SiO}_{2(\frac{\text{sample}}{\text{extst}})}$ は試料(ジルコン)と外部標準ガラスの $\text{SiO}_2$ 濃度の比、Uはウラン濃度、

$\left(\frac{U}{\text{Si}}\right)$ はシグナルの平均の比である。したがって、4つの同位体の測定誤差がウラン濃度の誤差に伝搬する。それぞれの同位体のシグナル強度のばらつきを標準偏差で見ると金沢大学所有のLA-ICP-MSの場合おおよそ10%程度である。測定時間中に何点取ることができるかはLA-ICP-MS分析の設定によるが、その測定点数を利用して標準誤差を取ると、最終的なウラン濃度の誤差は5%よりも低いことが多い。

装置によって、シグナル強度が徐々に減るような特徴を持つ場合、標準偏差が見かけ上大きくなる。そのような場合は各測定時の比を計算してから標準偏差、標準誤差を計算する方がいいかもしれない。しかし四重極質量分析計のように同時に同位体を測定できない場合は、厳密に言えばどこからどこまでを同じ時間における測定として比を計算するかという問題があるが、このことに留意するのはデータのばらつきを考えるとあまりにも重箱の隅をつつきすぎる行為のようにも思われる。

<例3>濃度の均質な試料を繰り返し長期にわたって測定し、分析システムの安定性を評価しその標準誤差をもちいて誤差を評価する。K-Ar法の感度法では標準大気の繰り返し測定によってAr量とシグナル強度の関係をモニターし、それを計算に利用している(例えばSudo et al., 1996など)。それと同様に、例えばNISTガラスなどを長期分析しその誤差を試料に反映させる。金沢大学の装置の場合、2年間のNIST 612ガラスの分析の標準誤差はおおよそ2%であった(Hasebe et al., 2009)。

以上をまとめると、例1は複数スポットの分析が可能の場合のみで利用可能なので、例2もしくは例3と併用することとなる。しかし実際のところ例1が反映する誤差は分析誤差のみでな



図1. LA-ICP-MS 分析後のBulk Member Tuffのジルコン粒子. レーザー照射孔の直径は約2.5 μm.

く、分析面内のウラン濃度がばらつく場合はその分も含んでいる。粒子によってどのような誤差を考慮に入れているかが、異なるのは好ましくないが、かといって広い面積を測定した粒子の1点のみでウラン濃度を代表させるのも、特にジルコンではウラン濃度がある程度ばらつく現実があることを考えると問題である。

### 単粒子のFT年代式

LA-ICP-MSによるウラン濃度測定結果を用いる年代式は、年代標準試料によらない式とゼータ法に対応する式が提案されている (Hasebe et al., 2004. この論文の中ではゼータ値に相当するものに  $\varepsilon$  が与えられている.)。このゼータ法による年代式はウラン濃度を (1) 式により計算してから年代を決定する式となっている。しかし

(1) 式にも定数 (SiO<sub>2</sub>濃度の試料/ガラス比や、ガラスのウラン濃度) があり、かつ、(1) 式には現れていないが、ガラスと対象鉱物のマトリックスの違いに起因するU/Si(もしくはCa)比の挙動の違いがあると、求めたU濃度は見かけのものとなる。従ってこれらの定数をすべて含む係数を新たに定義し、年代式を構築することが可能である。

$$t_j = \frac{1}{\lambda_D} \ln\left(1 + \varepsilon' \rho_j \left[ \frac{{}^{238}\text{U}_{\text{extst}}}{\text{IS}_{\text{extst}}} / \frac{{}^{238}\text{U}_j}{\text{IS}_j} \right]\right) \dots (2)$$

ここで  $\frac{{}^{238}\text{U}_{\text{extst}}}{\text{IS}_{\text{extst}}}$  は標準試料のウランと内部標準同位体のシグナル比、 $\frac{{}^{238}\text{U}_j}{\text{IS}_j}$  は測定粒子のウランと内部標準同位体のシグナル比、 $\lambda_D$  はウランの壊変定数、 $\rho_j$  は自発トラック密度、 $\varepsilon'$  が  $\varepsilon$  値に相当する実験定数である。ジルコンを例にして  $\varepsilon'$  の式を挙げる。

$$\varepsilon' = \frac{a\lambda_D M}{\lambda_f N_A d R_{sp} k \times \text{SiO}_{2(\frac{j}{\text{extst}})} {}^{238}\text{U}_{\text{extst}}} \dots (3)$$

$\varepsilon'$  は、外部標準試料 (extstが下付きで付されている定数)、対象鉱物 (比重dや、半トラック長R<sub>sp</sub>、内部標準同位体：ジルコンではSiO<sub>2</sub>を用いているが、アパタイトではCaOを用いるなど鉱物依存性がある)、自発トラックの観察システム (k)、LA-ICP-MSシステム (a) に依存し、年代標準試料の分析により決まる実験定数である。 $\varepsilon'$  の誤差を決め、それを年代の誤差に反映することにより、各定数の誤差を考慮した年代誤差を求めることができる。この式ではウラン濃度の代わりに  $\frac{{}^{238}\text{U}_{\text{extst}}}{\text{IS}_{\text{extst}}} / \frac{{}^{238}\text{U}_j}{\text{IS}_j}$  を式に入れているが、前節のウラン濃度の誤差の例1~3はこの値に対しても同様に3通り考えることができることを付しておく。

### 試料年代の求め方

粒子年代と誤差を求めたあと、それらに基づいて試料年代を決める方法としては<1>加重平均を取る。<2>自発トラックの測定面積でウラン濃度 (あるいは相当するシグナル比) の加重平均を求め、それと積算した自発トラック数で年代を計算する、のふたつやり方がある。2番の求め方はDonelick et al.(2005)に詳細があり、いわゆる通常法におけるpooled ageに相当する。このpooled ageに対する誤差を求める際に、試

料ウラン濃度の誤差を求める必要がある。Donelick et al.(2005) ではそれぞれの粒子のウラン濃度の誤差に測定面積で重みを付けたものを利用しているが、誤差を測定面積で重み付けすることの意義を見いだすのが難しい。一方2010年に開催された熱年代学国際会議では、Galbraith が粒子の誤差で重みを付けて（通常の加重平均の誤差を求めるのと同じやり方で）試料誤差を見積もる方法を紹介していた。試料年代、試料誤差の見積もりについてはまだ確定的な方法が見いだせないでいる。

#### 引用文献

- Donelick et al.(2005) Rev. Mineral. Geochem., 58: 49-94.  
Hasebe et al.(2004) Chem. Geol., 207, 135-145  
Hasebe et al.(2009) Geol. Soc. Spec. Pub. 324, 37-46,  
Sudo et al. (1996) Mem. Fac. Sci., Kyoto Univ., 108: 21-40.