

## 論説

### LA-ICP-MSを用いたジルコンのFT用年代標準試料のU-Pb年代測定 —Nd-YAGレーザーとエキシマレーザーの比較—

伊藤久敏\*・倉橋克聡\*\*・田村明弘\*\*\*・千田太詩\*・荒井章司\*\*\*\*・森下知晃\*\*\*

### LA-ICP-MS U-Pb ages on FT zircon age standards — comparison between Nd-YAG and excimer lasers — Hisatoshi Ito\*, Katsuaki Kurahashi\*\*, Akihiro Tamura\*\*\*, Taiji Chida\*, Shoji Arai\*\*\*\* and Tomoaki Morishita\*\*\*

\* (財) 電力中央研究所, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)

\*\* (株) 電力テクノシステムズ, Electric Power Engineering Systems Co., Ltd.

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

\*\*\*\* 金沢大学理学部地球学教室, Department of Earth Sciences, Kanazawa Univ.

## Abstract

LA-ICP-MS U-Pb dating ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  dating) was performed on two zircon age standards, Fish Canyon Tuff (FCT) and Buluk Member Tuff (BMT), using both Nd-YAG (213 nm wavelength) and excimer (193 nm wavelength) lasers. Main results are as follows. 1) Mass fractionation effects are negligible in both systems as was revealed by measuring Pb isotopic ratios on NIST SRM 610 glass standard. 2) In CRIEPI system using Nd-YAG laser, a systematic isotopic fractionation between U and Pb was found and the U-Pb age of BMT was 20% older even though age correction using FCT was performed, therefore improvement is necessary to obtain more reliable ages. 3) In Kanazawa Univ. system using excimer laser, no systematic isotopic fractionation between U and Pb was found and the U-Pb ages of FCT and BMT were in agreement with their reference ages. 4) Confocal laser microscopy revealed that the surface of the bottom of the ablated pit is severely uneven for Nd-YAG laser and almost flat for excimer laser.

Key words: U-Pb dating, LA-ICP-MS, Fish Canyon Tuff, Buluk Member Tuff

## はじめに

LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)によるU-Pb年代測定法(例えば, Hirata and Nesbitt, 1995; Orihashi et al., 2003, 2008)は, 結晶(ここではジルコン)の表面にレーザーを照射することによりアブレーションした微粒子をICP-MSに導入し, UとPbの同位体比を測定することにより年代値を得るものである。この方法は, TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) やSHRIMP (Sensitive High Resolution Ion Microprobe) に比べ, 簡便・迅速に年代値が得られる利点がある。さらに, FT (Fission-Track) 研究者にとっては, 同一のジルコン試料を用い, FT年代測定法も適用できる

利点がある(伊藤, 2007)。また, 通常, FT法ではU含有量を求めるために, 原子炉での熱中性子照射が必要であるが, 最近では, LA-ICP-MSを用いたU含有量測定により, 原子炉での照射を必要としないFT法の成果が出つつある(Hasebe et al., 2004)。このことから, 近い将来,  $^{238}\text{U}$ の自発トラック密度を測定すれば, LA-ICP-MSを用い, U-Pb年代とFT年代を同一試料から直ちに得られる可能性がある。

このような背景から, まず, 著者(伊藤)の身近にあるLA-ICP-MS装置(電中研所有: Nd-YAGレーザー使用)で, U-Pb法が適用可能かどうかを評価するとともに, 異なるタイプのLA-ICP-MS装置(金沢大学所有: エキシマレーザー使用)との比較を行い, 現状での問題点や改良点

について検討を行った。

### 測定試料

測定試料として、FT法の年代標準試料である Fish Canyon TuffとBuluk Member Tuffのジルコンを用いた。Fish Canyon TuffのジルコンはTIMSを用いたU-Pb法により、 $28.402 \pm 0.023$  Ma ( $2\sigma$ 誤差；以下、同様)の高精度・高品質な年代値が得られており (Schmitz and Bowring, 2001), Buluk Member Tuffは  $16.2 \pm 0.6$  Maの年代値が報告されている (Hurford and Watkins, 1987)。

測定試料の準備 (ジルコンの埋め込み、研磨) はFT法の試料処理手順に従った。すなわち、まず、ジルコン粒子を、実体顕微鏡下で10行10列に整列させたものを、PFAテフロンシートに埋め込み、ダイヤモンドペーストでジルコン表面を5~10  $\mu\text{m}$ 程度研磨し、LA-ICP-MS分析用試料とした。Fish Canyon TuffとBuluk Member Tuffのそれぞれに分析用テフロンシートを各1枚作成した (試料名はそれぞれ、FCT08-2, BM08-1)。

### 実験システムの比較および実験

電中研と金沢大学の実験システム (LA-ICP-MS装置および分析条件) の比較表をTable 1に示す。実験システムの主要な相違点は、①電中研ではNd-YAGレーザー (波長213 nm) を使用しているが、金沢大学ではエキシマレーザー (波長193 nm) を使用している、②電中研では、キャリアガスとしてArガスのみを使用したが、金沢大学ではアブレーションをHe雰囲気で行い、そのHeガス流をArガス流に混合させている。①に関しては、レーザーの波長が短いほど分析感度の向上と元素分別の影響の低減を図ることができる (平田ほか, 2004)。また、②に関しては、キャリアガスとしてHeを追加することにより、UやPbなどの重い元素を質量分析計に効率よく運搬できるため、これらの分析感度が向上するとされている (例えば、Iizuka and Hirata, 2004; Jackson et al., 2004)。

いくつかの測定試料については、共焦点レーザー顕微鏡 (伊藤・長谷部, 2007) を用いたレーザーアブレーションピットの観察を行った。

Table 1. LA-ICP-MS operating conditions.

	<u>CRIEPI (Koma)</u>	<u>Kanazawa Univ.</u>
<u>Laser Ablation:</u>	New Wave Research UP213-A/F	MicroLas GeoLas Q plus
Laser type	213 nm (Nd-YAG)	193 nm (Excimer ArF)
Crater size	40 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
Repetition rate	10 Hz	10 Hz
Preablation	10 sec	1-2 sec
Energy density	19 - 23 J/cm <sup>2</sup>	8 J/cm <sup>2</sup>
Data acquisition	24 sec	18-19 sec
<u>ICP-MS:</u>	Thermo Fisher Scientific X series II	Agilent 7500s
Acquisition mode	Time resolved analysis	Time resolved analysis
Scanning mode	Peak jumping	Peak jumping
Forward power	1208 W	1200 W
Gas flow rate	plasma) 13.7 l/min (Ar) auxiliary) 0.68 l/min (Ar) carrier) 1.09 l/min (Ar)	plasma) 15 l/min (Ar) auxiliary) 0.31 l/min (Ar) carrier) 1.3 l/min (Ar), 0.3 l/min (He)
Measured isotopes	<sup>88</sup> Sr, <sup>90</sup> Zr, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>146</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>169</sup> Tm, <sup>172</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>178</sup> Hf, <sup>202</sup> Hg, <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>235</sup> U, <sup>238</sup> U	<sup>29</sup> Si, <sup>88</sup> Sr, <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>235</sup> U, <sup>238</sup> U
Dwell time	10 ms	40 ms for Pb and U
Standard glass	NIST SRM 610	NIST SRM 610, 612

## U-Pb年代測定

U-Pb年代測定法は、放射性核種である $^{238}\text{U}$ と $^{235}\text{U}$ が、それぞれ最終的に $^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ に放射壊変する現象を利用する。従って、親核種と娘核種が同じ種類の元素で成立する2種類の年代測定法（ $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 法、 $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ 法）が適用可能である（兼岡, 1998）が、通常、若い（例えば1億年以下）年代を示す試料では $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 法の方が信頼性の高い年代値が得られる（平田・ネスビット, 1994）ため、ここでは $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 法のみを検討する。 $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 法による年代値 $T$  [Ma]は以下の式で得られる。

$$T = \frac{10^4}{1.55125} \times \ln \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} + 1 \right) \quad (1)$$

LA-ICP-MSの場合、実験システムの相違によって、元素分別 (elemental fractionation) 効果等のため、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比がシステムティックに異なる値を示すことが知られているが、この問題は、ジルコンの標準試料を用いることで補正できる (Jackson et al., 2004)。今回、この補正には、Fish Canyon TuffのジルコンでTIMSにより求められた $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比 (Schmitz and Bowring, 2001) を用いた。すなわち、Schmitz and Bowring (2001)はFish Canyon Tuffのジルコンの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比として0.004421 (24個のデータの平均) を得ているので、各実験システムで得られたFish Canyon Tuffの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比の全粒子の平均 (但し、異常な値を示す粒子は除く) がこの値になるように、以下の式で補正した。

$$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_c = \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_m \times \frac{0.004421}{\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_a} \quad (2)$$

ここで、

$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_c$  : 補正後の各ジルコンの値、

$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_m$  : 各ジルコンの測定値 (補正前の値)、

$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_a$  : 各実験システムで得られたFish Canyon Tuffジルコンの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比の平均値。

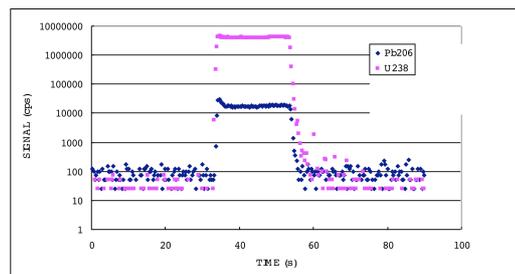


Fig. 1 Time profile of  $^{206}\text{Pb}$  and  $^{238}\text{U}$  counts for FCT08-2-08 sample using Kanazawa Univ. system.

## 実験結果

Table 2にLA-ICP-MSの分析結果を示す。Table 2には分析した試料データを時系列に示した。試料名のうち、Blankはブランク測定であり、このうち(Ar)はレーザーを照射しない状態で取得したデータを、(tef)はPFAテフロンシートにレーザーを照射した状態で取得したデータを示す (但し、電中研システムのみ実施)。電中研および金沢大システムともに、Fish Canyon Tuff (試料名: FCT08-2) とBuluk Member Tuff (試料名: BM08-1) のジルコン各10粒子を分析した。なお、分析したジルコン粒子のうち、いくつかは両システムで同じジルコン粒子を用いて分析を行った。Fig. 1に金沢大システムでの $^{206}\text{Pb}$ と $^{238}\text{U}$ のカウント数の時間変化の一例を示す。金沢大システムでは1粒子の測定で、ブランク測定 (30秒程度) →レーザー照射 (20秒程度) →ブランク測定 (40秒程度)、で合計90秒で終了とした。レーザー照射時間のうち、最初の1~2秒はデータとして採用せず (pre-ablation)、その後の18~19秒区間をデータとして採用した (Table 1)。

ブランクのカウント数を $^{206}\text{Pb}$ で見ると、電中研システムでは(Ar)と(tef)ともに10cps前後であり (Table 2)、金沢大システムでのブランクは75cps程度であった (Fig. 1)。なお、(tef)のブランクデータから、レーザーアブレーション時にジルコンの周囲のテフロンをアブレーションする場合があっても、ブランクのカウント数に変化はないことが確認された。

## 標準ガラスの同位体比

質量分析計内の質量分別の程度を評価するために、両実験システムでのNIST SRM 610標準ガラスの $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を求め、既存のデータと比較した (Table 3)。また、このうち $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比についてはFig. 2に結果をプロットした。Fig. 2より電中研

Table 2. LA-ICP-MS analytical results.

Sample name	<sup>88</sup> Sr [cps]	<sup>204</sup> Pb [cps]	<sup>206</sup> Pb [cps]	<sup>207</sup> Pb [cps]	<sup>208</sup> Pb [cps]	<sup>232</sup> Th [cps]	<sup>235</sup> U [cps]	<sup>238</sup> U [cps]	Age <sup>*1</sup> (± 2σ) [Ma]	Age <sup>*2</sup> (± 2σ) [Ma]	Depth <sup>*3</sup> μm	Diameter <sup>*3</sup> μm		
<b>CRIEPI</b>														
Blank-01(Ar)	27	17	8	7	13	1	0	2						
Blank-02(Ar)	27	11	7	3	15	5	0	6						
SRM610-01	74941	3789	64103	58129	141361	322831	905	388929						
SRM610-02	79446	4271	71980	66277	161035	333494	1036	425961						
SRM610-03	73500	3590	63580	57420	138794	318293	916	383372						
Blank-04(Ar)	78	18	22	14	49	0	0	0						
Blank-01(tef)	78	25	5	6	7	0	0	0						
Blank-02(tef)	60	26	4	8	11	0	0	1						
Blank-03(tef)	69	17	3	2	7	0	0	0						
<i>FCT08-2-01</i> <sup>*4</sup>	735	34	474	39	115	78602	1325	177557	17	2	27	3	27.0	41.7
FCT08-2-02	159	30	543	34	113	93019	1299	180696	19	2	31	3		
<i>FCT08-2-03</i>	676	32	1688	155	756	589989	4246	626008	17	1	28	1	30.0	38.7
FCT08-2-04	103	37	687	29	155	119112	1795	249333	17	1	28	2		
FCT08-2-05	133	29	758	46	171	137669	2073	281115	17	1	28	2		
FCT08-2-06	153	38	576	33	137	81627	1621	218082	17	1	27	2		
<i>FCT08-2-07</i>	4003	35	447	88	213	102355	1034	144563	19	2	31	3	27.4	41.7
<i>FCT08-2-08</i>	96	34	340	30	85	69651	908	130041	16	2	26	3	25.0	44.2
FCT08-2-09	79	22	135	13	36	22721	404	43067	19	3	30	5		
FCT08-2-10	97	31	3476	173	1646	1583505	9627	1317304	17	1	27	1		
Blank-05(Ar)	95	10	11	10	28	0	1	0						
Blank-04(tef)	85	22	3	1	10	0	1	0						
Blank-05(tef)	79	15	4	3	7	0	0	1						
Blank-06(tef)	83	14	5	4	8	0	0	0						
BM08-1-01	106	30	76	22	32	21744	297	44241	10	2	15	4		
BM08-1-02	246	38	180	108	241	89574	437	59997	18	3	29	5		
BM08-1-03	85	28	80	14	26	26459	402	56020	8	2	13	3		
BM08-1-04	92	33	78	22	31	22917	329	48339	9	2	15	4		
BM08-1-05	78	40	85	13	14	19439	353	46677	10	2	17	4		
BM08-1-06	425	39	227	78	179	53381	721	97264	14	2	23	3		
<i>BM08-1-07</i>	966	146	1922	1278	4020	1277451	1204	175830	70	3	112	5	30.3	46.5
<i>BM08-1-08</i>	205	54	255	66	168	61991	822	113511	14	2	22	3	30.4	42.7
BM08-1-09	90	33	216	22	53	61543	830	119484	11	2	18	2		
BM08-1-10	199	42	273	153	393	32524	411	56378	30	4	48	6		
SRM610-04	83676	4354	75160	70348	168890	355352	1035	430137						
SRM610-05	80900	4347	73394	67060	162279	348222	955	419211						
SRM610-06	76908	4061	69635	63665	151816	327349	882	396151						
Blank-06(Ar)	103	20	17	13	26	0	1	1						
Blank-07(tef)	105	24	4	6	6	0	0	0						
Blank-08(tef)	104	22	2	0	8	0	0	0						
Blank-09(tef)	79	21	3	0	4	0	0	0						
<b>Kanazawa Univ.</b>														
<i>BM08-1-08</i>	25569	151	2889	920	2422	379432	5837	793916	23	1	22	1	13.3	54.3
<i>BM08-1-07</i>	8196	100	3370	521	1378	512397	9025	1233944	17	1	17	1	13.7	53.7
BM08-1-103	5409	74	3106	289	907	526539	9006	1227933	16	1	15	1		
BM08-1-104	7018	88	3321	315	1023	548198	9056	1257718	17	1	16	1		
BM08-1-105	5473	69	1804	201	605	269880	5006	690477	16	1	16	1		
BM08-1-106	9344	87	1911	348	880	283895	5035	692922	17	1	16	1	14.7	50.7
BM08-1-107	4373	66	1370	188	541	181299	3515	490271	17	1	16	1		
BM08-1-108	7760	69	3157	250	887	498888	9086	1241318	16	1	15	1		
BM08-1-109	11163	98	3599	588	1792	541481	9174	1254385	18	1	17	1		
BM08-1-110	6819	73	2976	397	1200	395044	7860	1083708	17	1	17	1		
SRM610-101	4274373	49584	851080	768377	1841177	2512214	8834	3649080						
SRM610-102	3963570	46434	799121	719942	1713981	2353223	8275	3450549						
SRM610-103	3765547	44009	750268	674419	1605974	2173062	7677	3191893						
<i>FCT08-2-08</i>	5694	109	18056	1153	3913	1475243	30435	4041300	29	0	28	0	15.0	60.0
<i>FCT08-2-07</i>	88093	128	11832	1382	4426	1131912	17621	2401593	31	1	30	1	13.7	52.9
<i>FCT08-2-03</i>	8709	209	21688	2687	8473	1342148	29992	4055236	34	0	33	0	15.0	52.3
FCT08-2-204	7160	128	13186	1356	5173	1384415	20429	2715413	31	1	30	1		
<i>FCT08-2-01</i>	10342	107	21593	1463	3939	1242403	35591	4810808	29	0	28	0	15.1	53.3
FCT08-2-206	12358	73	11512	634	3335	1312950	18990	2551798	29	1	28	1	14.5	49.9
FCT08-2-207	606610	220	14635	2831	10223	1615658	20344	2738343	34	1	33	1		
FCT08-2-208	5454	88	10029	689	2633	932866	16262	2203747	29	1	28	1		
FCT08-2-209	6722	89	26997	1399	5726	2321928	45927	6099602	28	0	27	0		
FCT08-2-210	6849	84	18739	972	4624	1800848	30899	4129792	29	0	28	0		
SRM610-104	4777569	56566	976290	878946	2096032	2796108	10073	4182488						
SRM610-105	4572299	55350	953147	859482	2050339	2736550	9823	4089508						
SRM610-106	4642773	56466	962576	866571	2065227	2758704	9962	4156111						

\*1) <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb age determined using measured (uncorrected) <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratio.

\*2) <sup>238</sup>U/<sup>206</sup>Pb age determined using corrected <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratio.

\*3) Depth and diameter are those of ablation pit.

\*4) Sample name in italics analyzed on the same zircon crystal by both systems.

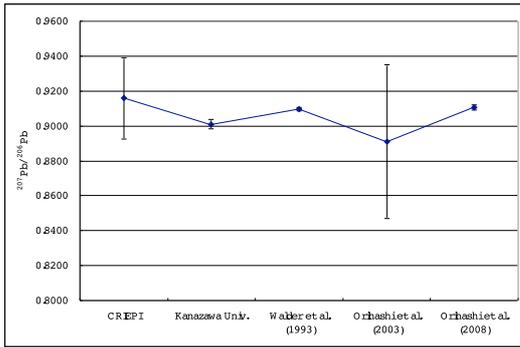


Fig. 2 Comparison of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  isotopic ratio measurements of the SRM610 standard glass. Error bars are 2SD.

のデータは、やや誤差（データのばらつき）が大きいが、他のデータと整合する結果が得られた。また、金沢大学の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比はWalder et al. (1993)による推奨値 (0.9096) やOrihashi et al. (2008)に比べ、やや低い値が得られているが、その差は1%程度である。以上から、両システムともに質量分析計内の質量分別の程度は小さいものと判断される。

#### 年代測定結果

Table 2に $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代を補正前および式(2)による補正後の年代として示した。補正前のFish Canyon Tuffの年代を見ると、電中研システムでは16~19 Maとなり、金沢大システムでは28~34 Maとなった。電中研システムは、TIMSで得られたFish Canyon Tuffの年代 (28.402±0.023 Ma : Schmitz and Bowring, 2001) に比べ、明らかに若い年代を示すが、これは、同システムでは $^{238}\text{U}$ に比べ $^{206}\text{Pb}$ をシステマティックに（約38%）低く測定しているためと考えられる。しかしながら、年代値のまとまりはよく、安定した測定が行われていると判断される。金沢大システムのうち、34 Maを示す2試料は他の試料に比べ特異的に古いが、これら2試料の $^{204}\text{Pb}$ 値は他の試料に比べ大きい値 (200 cps以上) を示すため、

これら2試料はcommon Pbの影響を受けた年代を示すと考えられる。なお、common Pbとは、放射性起源以外のPbのことであり、 $^{204}\text{Pb}$ の存在は放射性起源でない $^{206}\text{Pb}$ が測定データに含まれていることを示す (Andersen, 2002)。これら2試料を除くと、金沢大システムの年代は28~31 Maとなり、TIMSで得られた年代とほぼ一致した年代が得られる。以上のことから、電中研システムでは $^{238}\text{U}$ に比べ $^{206}\text{Pb}$ をシステマティックに低く測定するが、金沢大システムでは正確に測定していると判断される。また、両システムとも、年代値のまとまりは良く、安定した測定が行われていると考えられる。

式(2)による補正後のFish Canyon Tuffの年代は、電中研システムでは26~31 Ma、金沢大システムでは、異常な2試料を除くと、27~30 Maとなった。式(2)による補正後のBuluk Member Tuffの年代は、電中研システムでは13~112 Ma、金沢大システムでは15~22 Maとなった。電中研システムの年代のうち、112 Maを示す試料の $^{204}\text{Pb}$ 値は他の試料に比べ異常に大きな値を示していることから、common Pbの影響を受けた年代を示すと考えられるため、この試料を除くと、13~48 Maの年代を示す。これら9粒子の年代の誤差の加重平均を求めると、19.8±1.1 Maが得られる。得られた年代は、Buluk Member Tuffの推奨年代 (16.2±0.6 Ma : Hurford and Watkins, 1987) に比べ、20%程度古い値を示す。金沢大システムの年代は、最も古い年代 (22 Ma) を示す粒子の $^{204}\text{Pb}$ 値が最も大きな値 (151 cps) を示すため、common Pbの影響を受けた可能性が高いと考えられる。従って、この粒子を除いた9粒子の年代の誤差の加重平均を求めると、16.2±0.2 Maが得られ、Buluk Member Tuffの推奨年代と一致した年代が得られた。

以上のことから、現状の電中研システムでは、Buluk Member Tuffのような20 Ma以下の試料（従って、放射性起源のPbの含有量が少ない試料）を対象に信頼性の高い年代を求めることは

Table 3. Pb isotopic ratio of the NIST SRM 610 standard glass.

	No. *1	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (± 2SD)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (± 2SD)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (± 2SD)
CRIEPI	6	0.05840 0.00220	0.9158 0.0233	2.2106 0.0548
Kanazawa Univ.	6	0.05828 0.00062	0.9008 0.0027	2.1487 0.0159
Walder et al. (1993)	70	0.9096 0.0008	2.1670 0.0018	
Orihashi et al. (2003)	20	0.891 0.044		
Orihashi et al. (2008)	33 or 34	0.05914 0.00015	0.9105 0.0014	2.1521 0.0066

\*1) No.: Numbers measured.

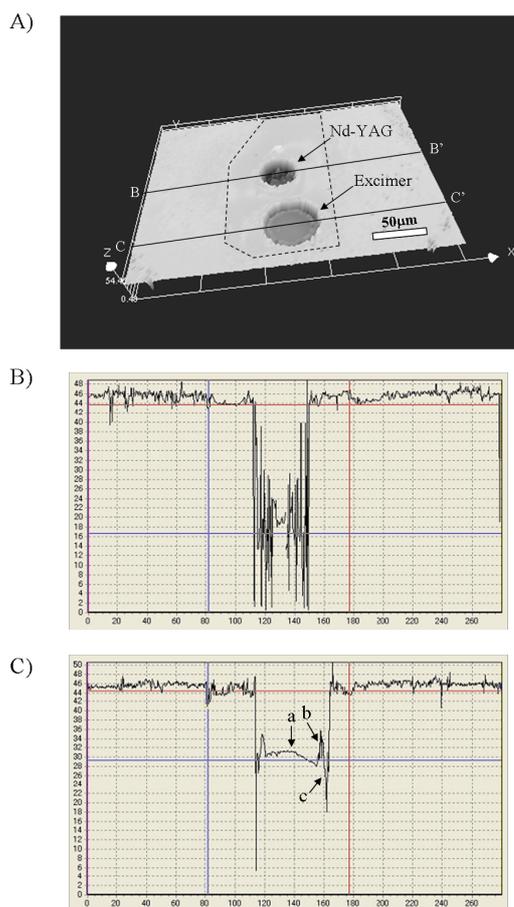


Fig. 3 Comparison of laser ablated pits on Fish Canyon Tuff zircon surface. A) 3D view of zircon surface. Excimer laser creates flat pit while Nd-YAG laser creates zigzag pit. Sample is FCT08-2-01. Dashed area corresponds to zircon surface. B) Line profile at B-B' in Fig. 3 A. C) Line profile at C-C' in Fig. 3 A. Line profiles are raw data without filtering and they are about three times vertically exaggerated. Scales are in  $\mu\text{m}$ .

困難であるが、年代の目安を得る等の利用に関しては十分使用可能であると思われる。金沢大システムは、現状のシステムで十分に信頼性の高い年代が得られるものと判断される。

本研究では、Fish Canyon Tuffジルコン4粒、Buluk Member Tuffジルコン2粒については、同一のジルコン結晶面を用い、両システムで年代測定を行なった (Table 2)。得られた補正後の年代値を同一ジルコンで比較すると、common Pbの影響を受けたと判断した年代 (電中研システムの BM08-1-07 および 金沢大システムの FCT08-2-03 から得られた年代) を除けば、両者の年代の整合性は良い。また、同一のジルコンに対して、一方のシステムのみ common Pb の影

響を受けた年代値が得られていることから、common Pb由来の異常な年代が得られた場合でも、同一粒子を再測定することにより、その影響のない年代値を求め得ることを示していると考えられる。

### レーザーアブレーションピットの比較

今回年代測定を行ったいくつかの粒子を対象に共焦点レーザー顕微鏡 (伊藤・長谷部, 2007) を用いたレーザーアブレーションピットの観察・形状測定を行った。アブレーションピットの深さと直径を Table 2 に示す。アブレーションピットの深さは電中研システム (213 nm Nd-YAGレーザー使用) では概ね25~30  $\mu\text{m}$ であり、金沢大システム (193 nm エキシマレーザー) では概ね13~15  $\mu\text{m}$ であった。アブレーションピットの直径は、電中研システムで39~47  $\mu\text{m}$  (設定値は40  $\mu\text{m}$ : Table 1)、金沢大システムで50~60  $\mu\text{m}$  (設定値は50  $\mu\text{m}$ ) であった。以上のことから、アブレーションピットの直径に関しては、設定値と同じかやや大きなピットが形成されると判断される。

アブレーションピットの写真と形状プロフィールを Fig. 3 に示す。Nd-YAGレーザーによるピット (Fig. 3AとB) は底部で凹凸が激しい。エキシマレーザーによるピットは底部がほぼフラットである (Fig. 3A) が、より詳細には、伊藤・長谷部 (2007) で指摘したように、ピット底部の中央での凸型形状 (Fig. 3Cのa)、ピット底部の壁側付近での盛り上がり (Fig. 3Cのb)、底部と壁部の境界でのより深いアブレーション (Fig. 3Cのc) が認められる。

### 今後の課題

電中研システムを用い、より高品質なU-Pb年代測定を行うためには、以下のような取り組みが必要であると考えられる。

電中研システムでは、pre-ablationが10秒であり、この間に深さにして8  $\mu\text{m}$ 程度ジルコンをアブレーションしている。一方、金沢大システムではpre-ablationが1~2秒であり、ジルコンのアブレーションは深さにして1  $\mu\text{m}$ 程度である。一般に、pre-ablationやdata acquisitionの時間を長くすると、レーザーの焦点がずれることに起因して、元素分別の程度が大きくなる (平田・ネスビット, 1994) ことから、pre-ablationおよびdata acquisitionは短い方が良い (Orihashi et al., 2008)。従って、これらの時間 (特にpre-

ablationの時間)をより短縮した分析を行う必要がある。

分析感度をBuluk Member Tuffの<sup>206</sup>Pbと比較すると、電中研システムでは、バックグラウンド(Noise)が10cps程度、(異常値を除いた)ジルコンの値(Signal)が76~273cpsであり、N/S比は4~13%であるが、金沢大システムでは、バックグラウンドが75cps程度で、ジルコンの値が1370~3599cpsであるので、N/S比は2~5%である。以上のことから、金沢大システムでは電中研システムに比べ、一桁程度高いシグナルが得られており、N/S比は2倍程度優れている。ちなみに、Data acquisition時にアブレーションしたジルコンの体積は両システムとも25,000 μm<sup>3</sup>程度であり、Data acquisition時の単位時間当たりにアブレーションしたジルコンの体積は、電中研システムで1050 μm<sup>3</sup>/s、金沢大システムで1400 μm<sup>3</sup>/s程度であることから、金沢大システムの方が3割程度、単位時間当たりのアブレーション量が多い。分析感度を上げるためには、前述したように、UやPbなどの重い元素を質量分析計に効率よく運搬できるように、キャリアーガスとしてHeを混合させることの効果が報告されている(例えば、Iizuka and Hirata, 2004; Jackson et al., 2004)。キャリアーガスとしてArのみを使用したU-Pb年代測定の報告例もある(Xia et al., 2004)が、電中研システムでの分析感度向上のためには、Heをキャリアーガスとして使用する等の検討が必要であると考えられる。

## まとめ

FT法の年代標準試料を用い、Nd-YAGレーザーとエキシマレーザーを用いたLA-ICP-MSによるジルコンのU-Pb年代測定(<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代測定)を行った。得られた主な成果は以下の通りである。

1. NIST SRM 610標準ガラスのPbの同位体比測定結果から、両システムともに質量分析計内の質量分別の程度は小さいものと判断された。
2. Fish Canyon Tuff のジルコンのU-Pb年代から、Nd-YAGレーザーを用いた電中研システムでは、UとPbの元素分別が見られたが、エキシマレーザーを用いた金沢大システムではそれが見られなかった。
3. Fish Canyon TuffをU-Pb法の年代標準試料として、Buluk Member Tuffの年代を求めた

場合、金沢大システムでは推奨年代と良い一致を示したが、電中研システムでは推奨年代より2割程度古い年代が得られた。電中研システムでは、より信頼性の高い年代を得るための工夫が必要である。

4. アブレーションピットの底面の形状を共焦点レーザー顕微鏡で観察したところ、Nd-YAGレーザーでは激しい凹凸が見られ、エキシマレーザーではほぼフラットであった。

## 謝辞

金沢大学の長谷部徳子准教授には同大学でのLA-ICP-MS装置の使用に際し、便宜を図って頂いた。京都大学の平田岳史教授および同大学の村上雅紀博士の査読により本論文は改善された。以上の方々に記してお礼申し上げます。

## 文献

- Andersen, T., 2002, Correction of common Pb in U-Pb analyses that do not report <sup>204</sup>Pb. *Chem. Geol.* 192, 59-79.
- Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A. and Hurford, A.J., 2004, Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. *Chem. Geol.*, 207, 135-145.
- 平田岳史, ロバート・ネスビット, 1994, Laser Probe-ICP-MSを用いたジルコンのウラン-鉛年代測定. *地質ニュース*, 482, 53-65.
- Hirata, T and Nesbitt, R.W., 1995, U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2491-2500.
- 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, 2004, 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*, 53, 491-501.
- Hurford, A.J. and Watkins R.T., 1987, Fission-track age of the tuffs of the Buluk Member, Bakate formation, Northern Kenya: a suitable fission-track age standard. *Chem. Geol.(Isot. Geosci. Sect.)*, 66, 209-216.
- Iizuka, T. and Hirata, T., 2004, Simultaneous determinations of U-Pb age and REE

- abundances for zircons using ArF excimer laser ablation-ICPMS. *Geochemical Journal*, 38, 229-241.
- 伊藤久敏, 2007, ジルコンのFT年代測定用試料を用いたLA-ICP-MSによるU-Pb年代測定の試み. 日本地質学会第114年学術大会講演要旨.
- 伊藤久敏, 長谷部徳子, 2007, 共焦点レーザー顕微鏡を用いたフィッシュン・トラック法への適用例ーレーザー溶融ピットの形状測定ー. *フィッシュン・トラックニューズレター*, 20, 1-5.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L. and Belousova, E.A., 2004, The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, 211, 47-69.
- 兼岡一郎, 1998, 年代測定概論. 東京大学出版会, 315p.
- Orihashi, Y., Hirata, T., Tani, K. and Yoshida, H., 2003, Rapid and simultaneous determination of multi-element abundances and U-Pb age for zircon crystal using UV laser ablation ICP-MS technique: critical evaluation of the technique with 91500 zircon standard. *Jour. Mineral. Petrol. Sci.*, 98, 109-117.
- Orihasi, Y., Nakai, S. and Hirata, T., 2008, U-Pb age determination for seven standard zircons using inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with frequency quintupled Nd-YAG ( $\lambda = 213$  nm) laser ablation system: comparison with LA-ICP-MS zircon analyses with a NIST glass reference material. *Resource Geology*, 58 (2), 101-123.
- Schmitz, M.D. and Bowring, S.A., 2001, U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: an assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2571-2587.
- Walder, A.J., Abell, I.D., Platzner, I. and Freedman, P.A., 1993, Lead isotope ratio measurements of NIST 610 glass by laser ablation inductively coupled mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 48B, 397-402.
- Xia, X.P., Sun, M., Zhao, G.C., Li, H.M. and Zhou, M.F., 2004, Spot zircon U-Pb isotope analysis by ICP-MS coupled with a frequency quintupled (213 nm) Nd-YAG laser system. *Geochemical Journal*, 38, 191-200.

## Appendix

### 標準ガラスを用いた年代値補正に関して

今回, U-Pb年代測定は, Fish Canyon Tuff ジルコンの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比で補正したが, 標準ガラスの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比で補正することも一般的に行なわれている. この場合, NIST SRM 610標準ガラスの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比として0.2249 (Hirata and Nesbitt, 1995)を用い, 式(2)と同様にして以下の式で補正年代値を求めることができる.

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_c = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_m \times \frac{0.2249}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_a}$$

ここで,

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_c : \text{補正後の各ジルコンの値,}$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_m : \text{各ジルコンの測定値 (補正前の値),}$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_a : \text{各実験システムで得られたNIST SRM 610の}^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}\text{比の平均値.}$$

Appendix Table 1にFish Canyon Tuffを用いた場合について, それぞれ, 補正前の年代, Fish Canyon Tuffによる補正年代, 標準ガラスを用いた補正年代を示す. 標準ガラスを用いた補正年代は, 電中研システムでは, 21~26 Maとなり, 補正前の年代 (16~19 Ma) よりも推奨年代 (28.402±0.023 Ma: Schmitz and Bowring, 2001) に近い値を示すが, 推奨年代に比べ, システムティックに若い値を示す. 金沢大システムでは, common Pbの影響を受けた年代を除くと, 27~30 Maとなり, 推奨年代とほぼ一致し

た年代が得られる。ここで、電中研システムの標準ガラスを用いた補正年代として、得られた年代値の中央値である23.5 Maを採用した場合、推奨年代 (28.4 Ma) に比べ、約17%若い年代を示すことから、標準ガラスによるPb/U比の補正を行なった場合でも、電中研システムでは<sup>238</sup>Uに比べ<sup>206</sup>Pbをシステムティックに (約17%) 低く測定する傾向があると判断される。

## 文献

Hirata, T and Nesbitt, R.W., 1995, U-Pb isotope geochronology of zircon:

evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2491-2500.

Schmitz, M.D. and Bowring, S.A., 2001, U-Pb zircon and titanite systematics of the Fish Canyon Tuff: an assessment of high-precision U-Pb geochronology and its application to young volcanic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2571-2587.

Appendix Table 1. LA-ICP-MS analytical results with additional calculation.

Sample name	<sup>206</sup> Pb [cps]	<sup>238</sup> U [cps]	Age <sup>*1</sup> (± 2σ) [Ma]		Age <sup>*2</sup> (± 2σ) [Ma]		Age <sup>*3</sup> (± 2σ) [Ma]	
<b>CRIEPI</b>								
<i>FCT08-2-01</i> <sup>*4</sup>	474	177557	17	2	27	3	22	2
FCT08-2-02	543	180696	19	2	31	3	25	2
<i>FCT08-2-03</i>	1688	626008	17	1	28	1	23	1
FCT08-2-04	687	249333	17	1	28	2	23	2
FCT08-2-05	758	281115	17	1	28	2	23	2
FCT08-2-06	576	218082	17	1	27	2	22	2
<i>FCT08-2-07</i>	447	144563	19	2	31	3	26	2
<i>FCT08-2-08</i>	340	130041	16	2	26	3	21	2
FCT08-2-09	135	43067	19	3	30	5	25	4
FCT08-2-10	3476	1317304	17	1	27	1	22	1
<b>Kanazawa Univ.</b>								
<i>FCT08-2-08</i>	18056	4041300	29	0	28	0	28	0
<i>FCT08-2-07</i>	11832	2401593	31	1	30	1	30	1
<i>FCT08-2-03</i>	21688	4055236	34	0	33	0	33	0
FCT08-2-204	13186	2715413	31	1	30	1	30	1
<i>FCT08-2-01</i>	21593	4810808	29	0	28	0	28	0
FCT08-2-206	11512	2551798	29	1	28	1	28	1
FCT08-2-207	14635	2738343	34	1	33	1	33	1
FCT08-2-208	10029	2203747	29	1	28	1	28	1
FCT08-2-209	26997	6099602	28	0	27	0	27	0
FCT08-2-210	18739	4129792	29	0	28	0	28	0

\*1) <sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb age determined using measured (uncorrected) <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratio.

\*2) <sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb age determined using corrected <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratio by zircon age standard.

\*3) <sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb age determined using corrected <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U ratio by NIST SRM 610 glass standard.

\*4) Sample name in italics analyzed on the same zircon crystal by both systems.