

U-Pb分析用スタンダードFC1とAS3に含まれるアパタイトの ICPMS-FT年代測定

岩野英樹*・檀原 徹*・平田岳史**

ICPMS-FT dating of apatite separated from FC1 and AS3 standards for U-Pb analysis

Hideki Iwano*, Tohru Danhara * and Takafumi Hirata***

* 株式会社京都フィッション・トラック, Kyoto Fission-Track Co., Ltd.

** 京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻, Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University

はじめに

レーザーアブレーションICP質量分析法とフィッション・トラック (FT) 年代測定法を組み合わせたいわゆるLA-ICP-MS FT年代測定法は、ウラン定量を原子炉に依存せずに行えるため、FTコミュニティにとり不可欠の測定技術となりつつある。日本では2011年3月11日の東日本大震災の影響で、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉2基は損傷を受け、以降運転再開の見通しが立たない。そこで著者らはLA-ICP-MS法によるウラン定量実験を開始した。なおこの分析法の開発については金沢大学の長谷部グループや米国A to Z社のDonelickグループの先行研究が広く知られている(Hasebe et al., 2004, 2009; Donelick et al., 2005).

$$U_{sp} = \frac{Ca_{sp_true}}{Ca_{std_true}} \times \frac{\left(\frac{U}{Ca}\right)_{sp_obs}}{\left(\frac{U}{Ca}\right)_{std_obs}} \times U_{std_true} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 Ca_{sp_true} , Ca_{std_true} はサンプル(sp)と外部標準試料(std)のCa濃度値、 $\left(\frac{U}{Ca}\right)_{sp_obs}$, $\left(\frac{U}{Ca}\right)_{std_obs}$ はサンプルと外部標準試料の(U/Ca)シグナル比の測定値、 U_{sp} , U_{std_true} はサンプルと外部標準試料のU濃度である。

また、外部標準試料にサンプルと同質の物質を用いた場合、化学成分や構造が同じとみなせるため、(2)式は次式のように簡略化できる：

$$U_{sp} = \frac{\left(\frac{U}{Ca}\right)_{sp_obs}}{\left(\frac{U}{Ca}\right)_{std_obs}} \times U_{std_true} \quad \dots\dots(3)$$

LA-ICP-MS分析

LA-ICP-MS分析では、通常ウラン濃度既知の標準物質 (主にNISTガラス) を外部標準試料として利用し、レーザーで掘削された体積を補正する過程で、標準試料内の化学組成 (もしくは同位体組成) の中からある元素 (同位体) を内部標準としてモニターする。ジルコンを対象とする場合SiやZr、アパタイトの場合はCaが一般的に使用される。例えばアパタイトを測定する場合、内部標準元素 (Ca) とウラン濃度、そしてそれぞれの測定値との関係は以下の式で表される：

$$Ca_{sp_true} \times \left(\frac{U}{Ca}\right)_{sp_obs} : Ca_{std_true} \times \left(\frac{U}{Ca}\right)_{std_obs} = U_{sp} : U_{std_true} \quad \dots\dots(1)$$

よって、試料のウラン濃度は次のように与えられる：

試料

アメリカのミネソタ州ダールズ複合斑レイ岩体のアノーサイト質斑レイ岩には精密な年代測定に適したジルコンが含まれており、その岩体から得られたFC1およびAS3の2つは、カリフォルニア大学ロサンゼルス校、スタンフォード大学、オーストラリア国立大学などでU-Pb年代測定に使われている標準ジルコン試料として有名である (小笠原ほか, 2002)。またそのU-Pb年代は1099Ma(Paces and Miller, 1993) である。今回、FC1およびAS3の岩石試料から分離したアパ

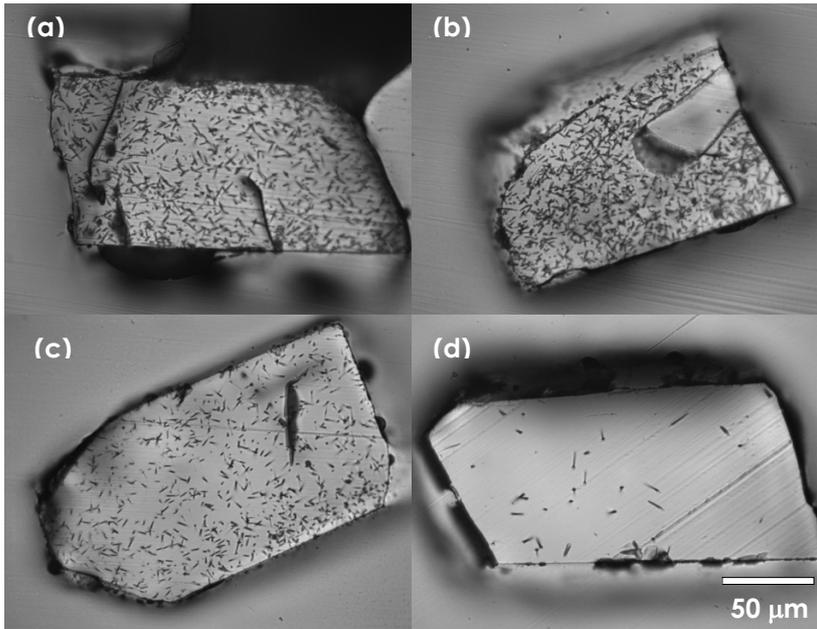


図1. FC1アパタイトとFish Canyon Tuffアパタイトの自発トラックエッチング像. a, b, cはFC1, dはFish Canyon Tuff (28Ma).

タイトを対象にFT年代測定を試みた。本研究の目的は、1100Maという非常に古い試料にFT年代測定を適用すること、LA-ICP-MS FT年代測定の実効性を確かめること、1100Ma試料のもつトラック長データを取得することである。なおこの2試料は、産業技術総合研究所の小笠原正継氏から提供していただいた。

測定方法

樹脂に埋め込んだアパタイトを研磨し、0.7% HNO₃溶液中 (20°C) で自発トラックを3分間エッチングした。図1にFC1アパタイトの自発トラックの顕微鏡写真を示す。ウラン定量分析は、京都大学所有のエキシマレーザーアブレーション-ICP質量分析装置を用いて行った。今回のレーザーアブレーションの条件を表1にまとめた。ウラン定量は、(1) 外部標準試料にNIST612ガラスと内部標準同位体にCa(44)を使

う場合、(2) 外部標準試料にDurango Apatite (FT法による既知ウラン濃度9ppm) と内部標準同位体にCa(44)を使う場合、(3) 内部標準同位体を用いず、外部標準試料Durango Apatite (同上) と同条件で得られるU(238)のシグナル強度から相対的に求める場合、の3通りを比較した。年代較正は並行して測定したFish Canyon Tuff apatiteの年代が28Maになるようにイプシロン値 (Hasebe et al., 2004) を決めて行った。また、FC1アパタイトについてはコンファインド・トラック長を測定した。

測定結果と考察

ウラン濃度および年代測定結果を表2にまとめた。ウラン濃度については、Ca(44)を内標準にし、NIST612のウラン濃度 (37.38ppm) を基準に測定したウラン濃度 (U1) とDurangoのウラン濃度 (9ppm) を基準にしたもの (U2) を比

表1. レーザーアブレーションの実験条件

U measurement	U1	U2	U3
Standard			
External	NIST612	Durango (9ppm)	Durango (9ppm)
Internal	Ca(44)	Ca(44)	-
Ablation condition			
Laser pit size	15 μm	15 μm	50 μm
Repetition	4 Hz	4 Hz	8 Hz
Power	30%	30%	33% (FC1), 35% (AS3)

表2. FC1アパタイトとAS3アパタイトのICPMS-FT分析結果.

Sample code	NIST612-based			Durango-based		U1/U2	Spontaneous tr. density (cm ⁻²)	FT Age (Ma)			
	Th(ppm)	U1(ppm)	Th/U	U2(ppm)	U3(ppm)			Age2	1σ	Age3	1σ
FC1 apatite no.1	37.4	10.3	3.6	24.9	15.0	0.41	8.03E+06	875 ± 81		814 ± 75	
FC1 apatite no.2	97.9	19.9	4.9	45.8	30.8	0.43	1.47E+07	826 ± 77		730 ± 68	
FC1 apatite no.3	29.5	5.9	5.0	13.7	9.2	0.43	5.05E+06	953 ± 91		837 ± 80	
FC1 apatite no.4	45.8	8.5	5.4	16.5	9.0	0.51	4.93E+06	652 ± 65		832 ± 83	
FC1 apatite no.5	21.3	5.3	4.0	9.8	7.6	0.55	4.15E+06	869 ± 97		835 ± 93	
FC1 apatite no.6	26.3	7.0	3.8	13.0	8.3	0.54	5.70E+06	910 ± 84		1026 ± 95	
	weighted mean							824 ± 33		829 ± 33	
AS3 apatite no.1	23.7	6.0	3.9	12.9	13.0	0.47	5.76E+06	1072 ± 77		927 ± 66	
AS3 apatite no.4	26.9	7.6	3.5	13.7	15.5	0.56	6.87E+06	1007 ± 82		924 ± 75	
AS3 apatite no.5	88.9	13.9	6.4	26.6	29.5	0.52	1.17E+07	947 ± 87		837 ± 77	
AS3 apatite no.6	30.2	7.4	4.1	15.6	14.3	0.47	6.52E+06	992 ± 80		954 ± 77	
AS3 apatite no.7	13.5	3.4	4.0	7.1	6.4	0.47	3.15E+06	1046 ± 83		1027 ± 81	
AS3 apatite no.9	33.1	6.5	5.1	11.0	12.2	0.59	5.25E+06	908 ± 73		906 ± 73	
AS3 apatite no.15	8.9	3.0	3.0	5.9	6.3	0.51	2.39E+06	888 ± 117		805 ± 106	
	weighted mean							987 ± 31		918 ± 29	

U1は外部標準試料NIST612ガラスと内部標準同位体Ca(44)を使って測定したウラン濃度, U2は外部標準試料Durango Apatite(9 ppm)と内部標準同位体Ca(44)を使って測定したウラン濃度, U3は内部標準同位体を用いず, 外部標準試料Durango ApatiteのU(238)シグナル強度から相対的に決めたウラン濃度. Age2, Age3はそれぞれU2, U3測定データから算出したFT年代値.

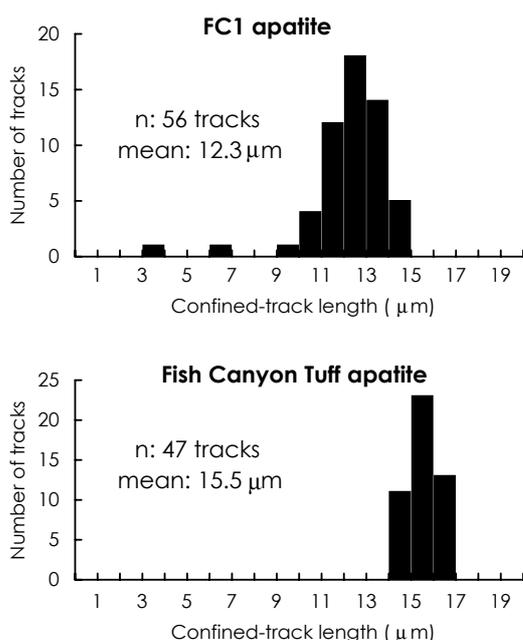


図2. FC1アパタイトとFish Canyon Tuffアパタイトの自発トラック長測定結果.

較した結果, 両者に大きな差が認められた. 両者の比 (U1/U2) を取ってみるとおよそ0.5となった. この違いがNISTガラスとアパタイトの物質の違い (マトリクス効果) によるものかFT法のウラン濃度値の正確さによるものかは今後検討を要する. 一方, Durangoを基準にした測定で, Ca(44)を内標準に使う場合 (U2) と使わない場合 (U3) のウラン濃度は, AS3でよく合

い, FC1でややずれるように見える. このズレは, Ca(44)を内標準に使った測定条件においてレーザー照射径が15ミクロンと絞ったことにより, 測定領域内のU濃度不均一の影響を受けている可能性が考えられる. 内標準同位体を使わない測定については, この方法がレーザーアブレーションおよびイオン検出が標準試料と未知試料間で同一条件で行われている (例えば, 掘削量やプラズマ化されて検出器に入る試料の量が一定) と仮定した便宜的な方法であり, 定量手段としての信頼性は低いといわざるを得ない. しかしながら, 標準ガラスおよびDurangoの繰り返し測定において, 同一アブレーション条件下でU(238)の信号強度値のばらつきは1~5%であり, 安定した測定ができることを確認している. このばらつきはFT法で得られる一般的なウラン濃度測定精度 (約10%) より小さいことから, 本研究では比較データとして採用した. 年代値算出は, 相対較正(イプシロン)法を採用したことにより, ウラン定量値に直接的に依存しない形で行われている. 本研究では内標準 (Ca(44)) を使ったAge2を有効と考え採用する. FC1アパタイトとFish Canyon Tuffアパタイトの自発トラックのコンファインド長測定結果を図2に示す. 急冷試料であるFish Canyonの平均長 (約15.5ミクロン) と比べやや短縮化は認められるが, ユニモーダル分布であった.

以上の結果をまとめると, アパタイトのLA-ICP-MS FT年代測定は安定して実行可能であることが確認できた. しかし, ウラン定量の正確さは

今後の課題として残った。また、FC1,AS3試料採取地点の熱年代学的な知見として、FC1およびAS3のアパタイトFT年代は約800~900Maで、トラック長に明らかな再加熱を示すような形跡が認められないことから、ダルース岩体は形成・冷却後は、アパタイトFTの閉鎖温度(約100°C)以下の低温領域に維持されたという単純な熱史が明らかとなり、年代標準試料の産地としては理想的な条件をもつことが示された。

引用文献

- Donelick R. A., O'sullivan. P. B. and Ketcham, R. A. (2005) Apatite Fission-Track Analysis. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 58, 49-94.
- Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A. and Hurford, A. J. (2004) Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology*, 207, 135-145.
- Hasebe, N., Carter, A., Hurford, A. J. and Arai, Shoji (2009) The effect of chemical etching on LA-ICP-MS analysis in determining uranium concentration for fission-track chronometry. LISKER, F., VENTURA, B & GLASMACHER, U. A. (eds) *Thermochronological Methods: From Palaeotemperature Constraints to Landscape Evolution Models*. Geological Society, London, Special Publications, 324, 37-46.
- 小笠原正継・白石和行・M. Fanning・三澤啓司・山口亮 (2002) ミネソタ州ダルース複合斑レイ岩体と標準ジルコン. *地質ニュース* 573号, 27-34.
- Paces, J. B. and Miller, J. D. Jr. (1993) Precise U-Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: geochronological insights to physical, petrogenetic, paleomagnetic, and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga Midcontinent Rift System. *Journal Geophysical Research*, 98, B8, 13,997-14,013.