

第四紀ジルコンのU-Pb年代測定
 ～放射非平衡に関するU-Pb法再考～

坂田周平*・平川晋輔*・岩野英樹**・檀原 徹**・平田岳史*

Accurate U-Pb dating of Quaternary zircon using correction of the
 initial isotope disequilibrium on U-Th-Pb decay series

Shuhei Sakata*・Shinsuke Hirakawa*・Hideki Iwano**
 Tohru Danhara** and Takafumi Hirata*

*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

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

はじめに

ウランやトリウムは、放射壊変の半減期が精密に決定されており、他の年代測定法に比べ正確な絶対年代測定が可能である。またジルコンは化学的に安定した鉱物であるとともに、ウラン・トリウムを高濃度で含み、また初生鉛を殆ど含まないため、ウラン-トリウム-鉛(U-Th-Pb)年代測定に適した鉱物である。こうした特徴からジルコンのU-Th-Pb年代測定は様々な地質年代の決定に広く用いられてきた。分析技術の向上により、年代測定が可能な年代レンジが広がり、最近では若いジルコン (<1Ma) も分析対象となっている。しかし若い試料では、U-Th-Pb放射壊変系列の非平衡の影響が無視できなくなる(Schärer, 1984)。本研究では、第四紀ジルコンから正確なU-Th-Pb年代測定を行う際に必要となる初生放射非平衡の補正係数を²³²Th-²⁰⁸Pb年代と見かけの²³⁸U-²⁰⁶Pb, ²³⁵U-²⁰⁷Pb年代の対比から決定した。放射非平衡を補正することで、U-Th-Pb年代測定法の適用範囲は、46億年から10万年程度までに拡張可能となる。

放射非平衡の影響と補正係数の決定手法

U-Th-Pb法においては、²³⁰Thと²³¹Paの初生時の放射非平衡が年代値に大きな影響を与える。²³⁰Thと²³¹Paが放射平衡からどれだけずれているかはマグマとジルコンで²³⁰Th/²³⁸U比 (Th/U比) および

²³¹Pa/²³⁵U比 (Pa/U比) がどれだけ分別したかで決まる。これは、マグマとジルコン間での分配比 (D) を用いて表すことができる。分配比はあ

る元素の、ジルコン中の濃度とマグマ中の濃度の比で定義される。例えば、ソースマグマとジルコン間のUとThの分配比Dは次のように定義される。

$$D_{Zircon/Source\ Magma}^U = \frac{U_{Zircon}^{Initial}}{U_{Source\ Magma}^{Initial}} \quad \dots\dots(1)$$

$$D_{Zircon/Source\ Magma}^{Th} = \frac{Th_{Zircon}^{Initial}}{Th_{Source\ Magma}^{Initial}} \quad \dots\dots(2)$$

ここでInitialはジルコン晶出時を示す。いま、ThとUの分配比の違い (比) を $f_{Th/U}$ 、PaとUの分配比の違い (比) を $f_{Pa/U}$ とおく。

$$f_{Th/U} = \frac{D_{Zircon/Source\ Magma}^{Th}}{D_{Zircon/Source\ Magma}^U} \quad \dots\dots(3)$$

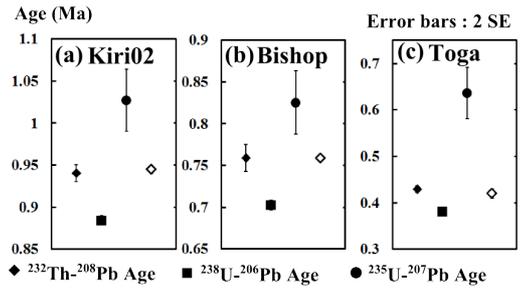
$$f_{Pa/U} = \frac{D_{Zircon/Source\ Magma}^{Pa}}{D_{Zircon/Source\ Magma}^U} \quad \dots\dots(4)$$

この f を用いて放射非平衡の影響を考慮した年代とウラン-鉛同位体比の関係は以下の式で表せる。

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*_{\text{Zircon}}}{^{238}\text{U}_{\text{Zircon}}}\right) = (e^{\lambda_{238}t} - 1) + \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{230}}(f_{\text{Th/U}} - 1)(1 - e^{-\lambda_{230}t})e^{\lambda_{238}t} \quad \dots\dots(5)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}^*_{\text{Zircon}}}{^{235}\text{U}_{\text{Zircon}}}\right) = (e^{\lambda_{235}t} - 1) + \frac{\lambda_{235}}{\lambda_{231}}(f_{\text{Pa/U}} - 1)(1 - e^{-\lambda_{231}t})e^{\lambda_{235}t} \quad \dots\dots(6)$$

補正係数 $f_{\text{Th/U}}$, $f_{\text{Pa/U}}$ を決定するには、ジルコン中のTh/U比と、ジルコンを晶出したマグマのTh/U比が分かればよい。 ^{238}U , ^{235}U と ^{232}Th の半減期が長いことから、若いジルコンに関しては、現在のジルコンのTh/U比を晶出時のジルコンのTh/U比とみなすことができる。一方、マグマのTh/U比に関しては、ジルコンを含む母岩バルクのTh/U比を適用する例 (Ito et al., 2013; Reid et al., 1997)や母岩中のメルトインクルージョンのTh/U比を適用する例 (Crowley et al., 2007)がある。しかし、ジルコンが晶出したマグマは、様々



◆ ^{232}Th - ^{208}Pb Age (Kiri02: 弘原海ほか, 1994; Bishop: Sarna-Wajcicki et al., 2000; Toga: 宇都ほか, 2010)

図1. U-Th-Pb年代測定結果: (a)Kiri02, (b)Bishop, (c)Togaの結果を示す. どの試料もジルコン形成時に放射非平衡の影響がないTh-Pb年代と比べると, ^{238}U - ^{206}Pb 年代は若めに ^{235}U - ^{207}Pb 年代は古めの年代値が得られた.

な鉱物の結晶化, 化学組成分化を経ているため, ジルコン晶出時からTh/U比が大きく変動している可能性がある(Amelin and Zaitsev, 2002). また, マグマ中でTh/U比が不均一である可能性もあり, 先行研究のように母岩のTh/U比をその場のマグマのTh/U比と考えることはできない. 本研究では ^{232}Th - ^{208}Pb 年代が放射非平衡の影響を受けないこと(Barth et al., 1989)を利用し, ジルコンから ^{232}Th - ^{208}Pb 年代と $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比を測定し, 式(5), (6)から $f_{\text{Th/U}}$, $f_{\text{Pa/U}}$ 値を算出することとした.

表1. 測定機器設定

Nu AttoM single collector ICP-MS	
RF power	1300 W
Cooling gas flow rate	13 l min ⁻¹
Auxiliary gas flow rate	0.9 l min ⁻¹
Detection system	multiple ion counting mixed attenuation-multiple ion counting
IC dead time	18 ns
Measured isotope	^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U
Total integration time per read	about 9 sec
NWR193 excimer laser system	
ATLEX-SI ArF excimer laser	
Wavelength	193 nm
Pulse energy	9.0 mJ
Pulse duration	4-6 ns
Energy density/ Fluence	< 2.5 Jcm ⁻²
Repetition rate	8 Hz
Spot diameter	25-35 μm
Helium carrier gas flow rate	0.55-0.65 l min ⁻¹
Argon make-up gas flow rate	0.8-0.95 l min ⁻¹
Effective cell volume	< 1 ml
Signal smoothing device	w/
Ablation duration	72 shots/8 Hz

試料と分析手法

本研究では霧ヶ峰流紋岩 (及川・西来, 2005), ビショップ・タフ (Hildreth, 1979), 戸賀パミス (鹿野ほか, 2002), 三瓶木次パミス (町田・新井, 1992) から分離した4種類のテフラ由来ジルコン試料のU-Th-Pb分析を行った. 霧ヶ峰流紋岩 (Kiri02), ビショップ・タフ (Bishop), 戸賀パミス (Toga) の3試料は, それぞれ同じ母岩から分離されたサニディンの ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代及びジルコンのフィッシュョン・トラック年代 (ZFT年代) が報告されている. ジルコン粒子の測定は, 波長193nmのArFエキシマレーザーと高感度二重収束型ICP質量分析計を組み合わせて行った. 測定の条件を表1にまとめた.

補正係数の決定

Kiri02, Bishop, Togaの3試料の ^{232}Th - ^{208}Pb 年代, ^{238}U - ^{206}Pb 年代, ^{235}U - ^{207}Pb 年代の測定結果を図1と表2に示す (誤差は標準誤差の2倍). 得られた ^{232}Th - ^{208}Pb 年代は, いずれも先行研究として

試料名	^{238}U - ^{206}Pb	^{235}U - ^{207}Pb	^{232}Th - ^{208}Pb	年代 (Ma)	誤差 : 2SE
霧ヶ峰流紋岩 (Kiri02)	0.8841 ± 0.0055 (n = 70)	1.027 ± 0.037 (n = 70)	0.940 ± 0.010 (n = 29)	0.48 ± 0.11	2.83 ± 0.80
Bishop Tuff (Bishop)	0.7026 ± 0.0058 (n = 45)	0.825 ± 0.038 (n = 45)	0.759 ± 0.016 (n = 23)	0.48 ± 0.16	2.39 ± 0.87
戸賀パミス (Toga)	0.3811 ± 0.0048 (n = 42)	0.636 ± 0.056 (n = 42)	0.4296 ± 0.0066 (n = 31)	0.56 ± 0.08	5.3 ± 1.2
	Corrected ^{238}U - ^{206}Pb		^{232}Th - ^{208}Pb		
三瓶木次パミス (SK)	0.0921 ± 0.0084 (n = 13)	—	0.0904 ± 0.0095 (n = 13)	—	—

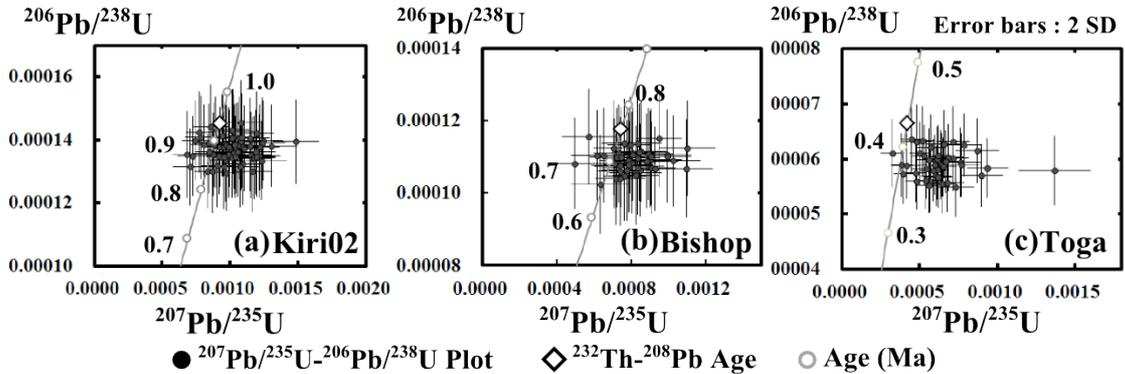


図2. コンコーディア図：(a)Kiri02, (b)Bishop, (c)Togaの3試料共にコンコーディア曲線の右側にデータが系統的に偏る。Pbの汚染・損失を経験しているのであればデータは直線を形成すると考えられるため、これはジルコン晶出時の放射非平衡による影響で、従来法で定義されたコンコーディア曲線が系統誤差を持っているためだと考えられる。

報告されている ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代と誤差範囲で一致した。これはマグマ中でのジルコン結晶の滞留時間が分析誤差で隠れる程度に短かったことを示唆する。図2はKiri02, Bishop, Togaから得られたU-Th-Pb同位体データをコンコーディア図（横軸に $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比、縦軸に $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比をとる）にプロットしたものである。図から3試料共に年代一致曲線の右側、 ^{232}Th - ^{208}Pb 年代との対比から見ると系統的に右下に偏ってプロットされていることがわかる。これは ^{238}U - ^{206}Pb 、 ^{235}U - ^{207}Pb 放射壊変系列において、ジルコン形成時の非平衡の影響が無視できないことを意味している。 ^{232}Th - ^{208}Pb 年代と比べて、 ^{238}U - ^{206}Pb 年代が系統的に若めに、また ^{235}U - ^{207}Pb 年代が系統的に古めの値を示している。これは、 $f_{\text{Th/U}}$ は1より小さく、 $f_{\text{Pa/U}}$ は1より大きいことを示唆する。 ^{238}U - ^{206}Pb 年代および ^{235}U - ^{207}Pb 年代と、 ^{232}Th - ^{208}Pb 年代の対比より、式(5)、(6)から $f_{\text{Th/U}}$ 、 $f_{\text{Pa/U}}$ の値を計算した結果を表2に示す（誤差は標準誤差の2倍で表している）。3試料を比べると $f_{\text{Th/U}}$ の値は誤差範囲で一致した。一方、 $f_{\text{Pa/U}}$ はTogaが他の2つとは大きく異なる値を示した。これはTogaの ^{207}Pb の信号強度が非常に小さかったために、わずかなPbの汚染が生じ、観測される ^{235}U - ^{207}Pb 年代が系統的に古くなった可能性が指摘できる。

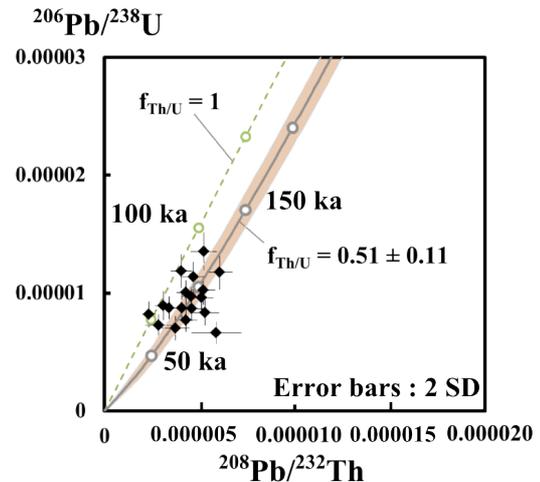


図3. SKジルコンの疑似コンコーディア図：縦軸に $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比、横軸に $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比をとることで、非平衡の影響を受ける試料においても年代値の信頼性検証が容易になる。

第四紀ジルコンの年代測定例

本研究ではKiri02, Bishop, Toga の3試料から求めた $f_{\text{Th/U}}$ の平均値 ($f_{\text{Th/U}} = 0.51 \pm 11$, 2SE) が、ジルコン晶出時に普遍的な値であると仮定し、この $f_{\text{Th/U}}$ 値を用いてSK（三瓶木次パミス）ジルコンのU-Th-Pb年代測定を試みた。コンコーディア曲線の算出には $f_{\text{Th/U}}$ 値と $f_{\text{Pa/U}}$ 値が必要となる。また、若いジルコンの $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比測定

では、 ^{207}Pb 信号が微弱となるため、統計誤差の影響により繰り返し再現性が低くなる。このため、通常のコンコーディア図では、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比に付随する大きな測定誤差のため、コンコーディア曲線上にプロットされるかどうかの判断が難しくなる。そこで筆者らは、通常のコンコーディア図で用いられる $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比に代えて、横軸に $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比、縦軸に $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比をとった“擬似コンコーディア図”をSKジルコン測定値に適用した(図3)。このプロットでは、 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比では非平衡の影響が無視できるため補正の必要がなく、 $f\text{Th}/\text{U}$ 値が決定できればコンコーディア曲線が定義できる。またジルコン中の放射壊変起源 $^{208}\text{Pb}^*$ は $^{207}\text{Pb}^*$ よりも多いため、統計誤差に起因する横軸の広がり($^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 比のばらつき)が小さくなる。これにより、コンコーディア曲線からのずれ(すなわち、放射壊変系の閉鎖系)を正確に評価することができる。図3から、SKから得られたU-Th-Pb同位体データは、コンコーディア曲線を中心に平均的に分布していることがわかる。これはSKジルコンが過去に顕著なPbの汚染や損失を経験していないことを示唆するとともに、SKジルコンについても $f\text{Th}/\text{U}$ の値がKiri02, Bishop, Togaと大きく変わらない事を表している。SKジルコンから求めたU-Th-Pb同位体データから年代計算(コンコーディア曲線に乗るデータのみ使用、誤差は標準誤差の2倍)を行うと、 ^{232}Th - ^{208}Pb 年代は $90.4 \pm 9.5\text{ka}$ 、非平衡の補正を行った ^{238}U - ^{206}Pb 年代は $92.1 \pm 8.4\text{ka}$ となった(表2)。この値は、ジルコンフィッシュトラック年代($96 \pm 26\text{ka}$, 檀原, 私信)と誤差範囲内で一致し、約10万年のジルコンに対して信頼性の高い ^{238}U - ^{206}Pb 年代および ^{232}Th - ^{208}Pb 年代が測定できることが示された。

文献

- Amelin Y. and Zaitsev A. N. (2002) : Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: The critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2399-2419.
- Barth S., Oberli F., and Meier M. (1989) : U-Th-Pb systematics of morphologically characterized zircon and allanite; a high-resolution isotopic study of the Alpine Rensen Pluton (northern Italy) : *Earth and Planetary Science Letters*, 95, 235-254.
- Crowley J. L., Schoene B. and Bowring S.A. (2007) : U-Pb dating of zircon in the Bishop Tuff at the millennial scale : *Geology*, 35, 1123-1126.
- Hildreth W. (1979) : The Bishop Tuff : Evidence for the origin of compositional zonation in silicic magma chambers : *Geological Society of America Special Paper*, 180, 43-75.
- Ito H., Yamada R., Tamura A., Arai S., Horie K. and Hokada T. (2013) : Earth's youngest exposed granite and its tectonic implications: the 10–0.8 Ma Kurobegawa Granite : *Scientific Reports*, 3, 1306.
- 鹿野 和彦・大口 健志・林 信太郎・宇都 浩三・檀原 徹 (2002) : 戸賀火山 : 東北日本, 男鹿半島西端のアルカリ流紋岩質ダブリング : *火山*, 47(5), 373-396.
- 町田 洋・新井 房夫 (1992) 火山灰アトラス [日本列島とその周辺], 276.
- 及川 輝樹・西来 邦章 (2005) : 霧ヶ峰火山のK-Ar年代 : *火山*, 50(2), 143-148.
- Reid M. R., Coath C. D., Harrison T. M. and McKeegan K. D. (1997) : Prolonged residence times for the youngest rhyolites associated with Long Valley Caldera: ^{230}Th - ^{238}U ion microprobe dating of young zircons : *Earth and Planetary Science Letters*, 150, 27-39.
- Sarna-Wojcicki A. M., Pringle M. S. and Wijbrans J. (2000) : New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age of the Bishop Tuff from multiple sites and sediment rate calibration for the Matuyama-Brunhes boundary : *Journal of Geophysical Research*, 105, 431-443.
- Schärer U. (1984) : The effect of initial ^{230}Th disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case, Himalaya : *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 191-204.
- 宇都 浩三・鹿野 和彦・石塚 治 (2010) : 男鹿半島 戸賀火山, 戸賀軽石層中のサニディン斑晶のレーザ融解 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年代 : *火山*, 55(4), 201-206.
- 弘原海 清・北田 奈緒子・Alan Deino (1994) : ガラス標準試料JAS-G1のAr-Ar年代測定 : フィッシュン・トラック ニュースレター, 7, 7-8.