

## 研究ノート

### LA-ICP-MSを用いたジルコンのU-Pb年代測定：川本花崗閃緑岩への適用 伊藤久敏\*

#### Zircon U-Pb dating using LA-ICP-MS : An application to the Kawamoto Granodiorite Hisatoshi Ito\*

\* 電力中央研究所地圏科学領域, Geosphere Science Sector, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)

#### Abstract

Zircons from the Kawamoto Granodiorite, a Japanese age standard candidate, were dated by U-Pb ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ) method using LA-ICP-MS at CRIEPI. Fish Canyon Tuff zircons, which are widely used as a reference material for the fission-track dating, were used for the calibration of U-Pb data. The LA-ICP-MS consists of a 213 nm Nd-YAG laser ablation equipment and a quadrupole ICP-MS. Two standard zircons from the Buluk Member Tuff (reference age:  $16.2 \pm 0.6$  Ma), which is used as a fission-track dating standard, and the Plešovice ( $337.13 \pm 0.37$  Ma), which is a well-known U-Pb dating standard, were also dated to check the reliability of the dating result. As a result, a reliable weighted mean age of  $33.3 \pm 1.9$  Ma ( $2\sigma$ ) was obtained from the Kawamoto Granodiorite.

Key words: zircon, U-Pb dating, LA-ICP-MS, age standard, Kawamoto Granodiorite

#### はじめに

U-Pb法, フィッション・トラック (FT) 法, (U-Th)/He法などの年代測定法のスタンダードとして利用するための国内試料候補として, 昨年, 川本花崗閃緑岩三原岩体のジルコンが国内の複数の年代測定機関に配布された (岩野ほか, 2011). そこで, ここでは, 電力中央研究所 (以下, 電中研) の所有するLA-ICP-MS装置を用い, 同ジルコンのU-Pb年代測定を行った結果を報告する.

#### 年代測定手順

川本花崗閃緑岩三原岩体から抽出されたジルコン100粒程度をPFAテフロンシート (サイズ: 15 mm×15 mm×0.5 mm) に埋め込み, 研磨紙 (1200番) とダイヤモンドペースト (粒径: 6 $\mu\text{m}$ ) を用い, ジルコン表面を数 $\mu\text{m}$ 研磨し, U-Pb年代測定用試料とした. さらに, 年代値の補正と得られた年代値の評価に用いるために, FT法の年代標準試料である, Fish Canyon Tuff (FCT: Schmitz and Bowring, 2001) と Buluk Member Tuff (BMT: Hurford and

Watkins, 1987) についても同様の試料を準備した. また, 別途, U-Pb法の年代標準試料である, Plešovice ジルコン (Sláma et al., 2008) とNIST標準ガラス (SRM 610および613) をエポキシ樹脂に埋め込み, テフロンシートと同様に研磨した試料片を用意した (Fig. 1).

年代測定に使用したLA-ICP-MS装置の概要を Table 1に示す. レーザーアブレーションとし



Fig. 1. Plešovice zircons and NIST SRM 610, 613 glasses mounted in an epoxy resin.

Table 1. LA-ICP-MS operating conditions.

CRIEPI (Abiko Lab.)	
<u>Laser Ablation:</u>	New Wave Research UP213-A/F
Laser type	213 nm (Nd-YAG)
Crater size	30 $\mu$ m, 55 $\mu$ m
Repetition rate	5 Hz
Preablation	5 sec
Energy density	7.2-9.2 J/cm <sup>2</sup>
Data acquisition	10 sec
<u>ICP-MS:</u>	ThermoScientific X-series II quadrupole ICP-MS
Acquisition mode	Time resolved analysis
Scanning mode	Peak jumping
Forward power	1400 W
Gas flow rate	plasma) 13.0 l/min (Ar) auxiliary) 0.8 l/min (Ar) carrier) 0.9 l/min (Ar), 0.1 l/min (He)
Measured isotopes	<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
Dwell time	10 ms
Standard glass	NIST SRM 610, 613

て、Nd-YAGレーザー（波長213nm）を使用し、アブレーションをHeガスの雰囲気で行い、そのHeガス流をArガス流に混合させ、四重極型ICP-MS装置に導入させた。レーザー径は30 $\mu$ mである（但し、BMTは半数のジルコンでレーザー径を55 $\mu$ mとした）。1回の測定で、ブランク測定（30秒程度）→レーザー照射（30秒）→ブランク測定（30秒程度）、の合計90秒で終了とした。レーザー照射時間のうち、最初の5秒はデータとして採用せず（Preablation）、その後の10秒間をデータとして採用した（Table 1）。30秒のレーザー照射により、深さ18 $\mu$ mのピットが形成されるため、ジルコンの表面からの深さ3~9 $\mu$ mのデータを用いた分析を行ったと推定される（Fig. 2）。

データ取得は、標準ガラス（NIST SRM 610, 613）とPlešovice ジルコンを挟みながら、FCT, BMT, 川本花崗閃緑岩, 年代未知試料A, 年代未知試料Bの順で実施した。FCT, BMT, 川本花崗閃緑岩, Plešovice については、各10個のジルコンからデータを得た（Table 2）。U-Pb年代は、伊藤ほか（2009）に従い、<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代を求めた。<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比は、FCT（推奨年代は28.402 $\pm$ 0.012 Ma, <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比は0.004421；

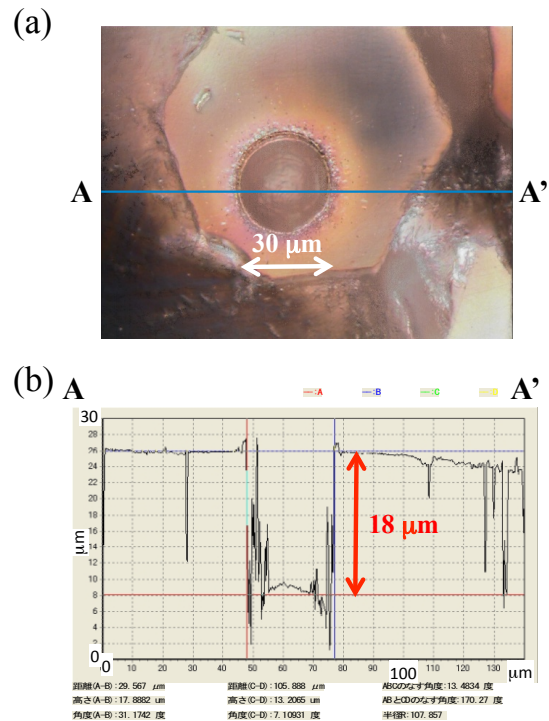


Fig. 2. Laser ablated pit on a zircon from the Kawamoto Granodiorite (a) and its surface profile (b). Data were obtained using confocal laser microscopy (Ito and Hasebe, 2007).

Table 2. LA-ICP-MS analytical results.

Sample name #1	<sup>202</sup> Hg	<sup>204</sup> Pb #2	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>238</sup> U	Uncorrected	Uncorrected	Corrected		Corrected		Age [Ma]	2σ
	[cps]	[cps]	[cps]	[cps]	[cps]	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ		
610-1~610-3, 613-1													
Plešovice-1	4	7	1749	75	6458	1.59131	0.27086	0.13245	0.02993	0.04940	0.00333	310.8	21.4
Plešovice-2	-1	-2	2175	124	7928	2.14939	0.27431	0.17890	0.03482	0.05003	0.00258	314.7	16.6
Plešovice-3	12	8	2466	141	8936	2.16893	0.27601	0.18052	0.03272	0.05034	0.00241	316.6	15.5
Plešovice-4	8	7	1626	97	5728	2.33887	0.28393	0.19467	0.03955	0.05178	0.00305	325.5	19.6
<i>Fish Canyon Tuff (FCT)</i>													
FCT10-1	-3	1	292	25	12884	0.26250	0.02263	0.02185	0.00946	0.00413	0.00049	26.5	3.2
FCT10-2	5	7	334	47	12495	0.52052	0.02673	0.04332	0.01263	0.00487	0.00066	31.3	4.2
FCT10-3	9	0	333	24	14098	0.23067	0.02362	0.01920	0.00977	0.00431	0.00053	27.7	3.4
FCT10-4	-2	-4	265	25	11653	0.29021	0.02275	0.02415	0.00979	0.00415	0.00052	26.7	3.4
FCT10-5	-6	4	158	13	6796	0.26795	0.02332	0.02230	0.01667	0.00425	0.00075	27.4	4.8
FCT10-6	-6	1	336	25	14483	0.23351	0.02319	0.01944	0.00872	0.00423	0.00047	27.2	3.0
FCT10-7	3	7	366	25	15026	0.22507	0.02436	0.01873	0.00729	0.00444	0.00049	28.6	3.2
FCT10-8	1	-3	132	23	5307	0.58830	0.02489	0.04897	0.02792	0.00454	0.00103	29.2	6.6
FCT10-9	-7	1	422	28	18260	0.21370	0.02309	0.01779	0.00703	0.00421	0.00048	27.1	3.1
FCT10-10	1	3	89	14	3187	0.61215	0.02782	0.05095	0.02607	0.00507	0.00138	32.6	8.9
										<i>Weighted mean</i>		<u>27.8</u>	<u>1.2</u>
610-4~610-5, 613-2													
Plešovice-5	13	1	7155	425	23836	0.30017	2.45566	0.19867	0.02068	0.05321	0.00171	334.2	11.0
<i>Buluk Member Tuff (BMT)</i>													
BM10-1	9	8	22	0	1309	0.00000	0.01657	0.00000	0.03804	0.00294	0.00151	18.9	9.7
BM10-2	8	2	37	8	2024	0.57850	0.01818	0.04680	0.03861	0.00322	0.00121	20.7	7.8
BM10-3	-2	-2	25	6	1842	0.42381	0.01332	0.03429	0.02769	0.00236	0.00103	15.2	6.6
BM10-4	-8	0	43	5	2364	0.27508	0.01835	0.02225	0.02417	0.00325	0.00116	20.9	7.5
BM10-5	1	3	45	12	2601	0.65007	0.01741	0.05259	0.04056	0.00309	0.00094	19.9	6.0
BM10-6	26	12	134	34	8427	0.55566	0.01590	0.04495	0.01589	0.00282	0.00051	18.1	3.3
BM10-7	28	7	79	12	6188	0.27327	0.01281	0.02211	0.01378	0.00227	0.00054	14.6	3.5
BM10-8	19	8	64	13	2942	0.61900	0.02181	0.05008	0.02528	0.00387	0.00116	24.9	7.5
BM10-9	16	7	58	21	3804	0.75235	0.01538	0.06087	0.03115	0.00273	0.00073	17.5	4.7
BM10-10	23	1	89	8	6598	0.15772	0.01344	0.01276	0.01050	0.00238	0.00049	15.3	3.2
										<i>Weighted mean</i>		<u>17.2</u>	<u>1.7</u>
610-6, 610-7													
Plešovice-6	-1	7	7642	439	23265	0.32848	2.59984	0.20449	0.02060	0.05661	0.00174	355.0	11.2
<i>Kawamoto Granodiorite</i>													
LAB14-1	-5	0	383	14	13336	0.14630	0.02872	0.01151	0.00796	0.00495	0.00052	31.8	3.3
LAB14-2	-6	5	166	12	5613	0.30125	0.02958	0.02369	0.02087	0.00510	0.00085	32.8	5.5
LAB14-3	0	3	188	8	6409	0.18266	0.02929	0.01437	0.00955	0.00505	0.00066	32.5	4.3
LAB14-4	9	5	441	26	14962	0.24342	0.02945	0.01915	0.00761	0.00507	0.00060	32.6	3.9
LAB14-5	-7	3	240	11	8579	0.18195	0.02793	0.01431	0.00998	0.00481	0.00073	31.0	4.7
LAB14-6	2	-4	194	10	5558	0.25742	0.03496	0.02025	0.01301	0.00603	0.00091	38.7	5.8
LAB14-7	8	0	342	22	11085	0.26990	0.03089	0.02123	0.00905	0.00532	0.00057	34.2	3.7
LAB14-8	-1	5	405	26	12959	0.28104	0.03123	0.02211	0.00838	0.00538	0.00048	34.6	3.1
LAB14-9	1	7	149	8	4840	0.24187	0.03080	0.01902	0.01476	0.00531	0.00096	34.1	6.2
LAB14-10	0	-2	379	21	12995	0.22022	0.02918	0.01732	0.00848	0.00503	0.00057	32.3	3.7
										<i>Weighted mean</i>		<u>33.3</u>	<u>1.9</u>
610-8, 610-9													
Plešovice-7	0	2	9275	480	28877	0.32119	2.29276	0.17556	0.01635	0.05389	0.00147	338.4	9.5
Unkown A-1~Unkown A-10													
610-10, 610-11													
Plešovice-8	9	2	7093	367	21101	0.33612	2.39793	0.17883	0.01782	0.05493	0.00180	344.7	11.6
Unkown B-1~Unkown B-4													
610-12, 610-13													
Plešovice-9	5	8	5085	285	15707	0.32377	2.50098	0.18297	0.02418	0.05191	0.00212	326.2	13.6
Plešovice-10	-2	7	5815	299	18810	0.30916	2.19217	0.16038	0.01983	0.04956	0.00173	311.8	11.2

#1: Sample names are arranged in time series order.

#2: <sup>204</sup>Pb counts include both <sup>204</sup>Pb and <sup>204</sup>Hg because of instrumental difficulty to separate these isotopes.

Schmitz and Bowring, 2001) による補正を行なった。さらに、今回の場合、Fig. 3に示すように、時間が経過するに従い、標準ガラス (NIST SRM610) の<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比に変動が見られたため、Fig. 3に示した線形補正を行った。具体的には、FCTは610-3と610-4の間に取得したデータである (Table 2)。一方、川本花崗閃緑岩は610-7と610-8の間に取得したデータである。Fig. 3から、川本花崗閃緑岩はFCTに比べ、<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比を高く測定しているため、この場合、川本花崗閃緑岩の<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比に対し、一律に0.945を乗じることで補正を行った (Fig.3に示した補正式のxにFCTの値として3.5を川本花崗閃

緑岩の値として7.5を代入し、yの値が同一になるように0.945を求めた)。なお、線形補正の誤差は考慮していない。

U-Pb年代測定結果をTable 2に示す。個々の粒子年代の年代値 (T) の誤差 (σ T) は、<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比の経時変化の標準誤差を<sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U比の誤差とすることで求めた。

各試料の年代は、個々の粒子年代とその誤差から得られる加重平均年代として求めた。なお、FCTを除く最終的な年代の誤差 (σ T\*) はSchmitz and Bowring (2001)により得られたFCTの年代 (28.402±0.012 Ma ; 1σ) と今回得られたFCTの年代 (27.8±0.6 Ma ; 1σ) の誤差

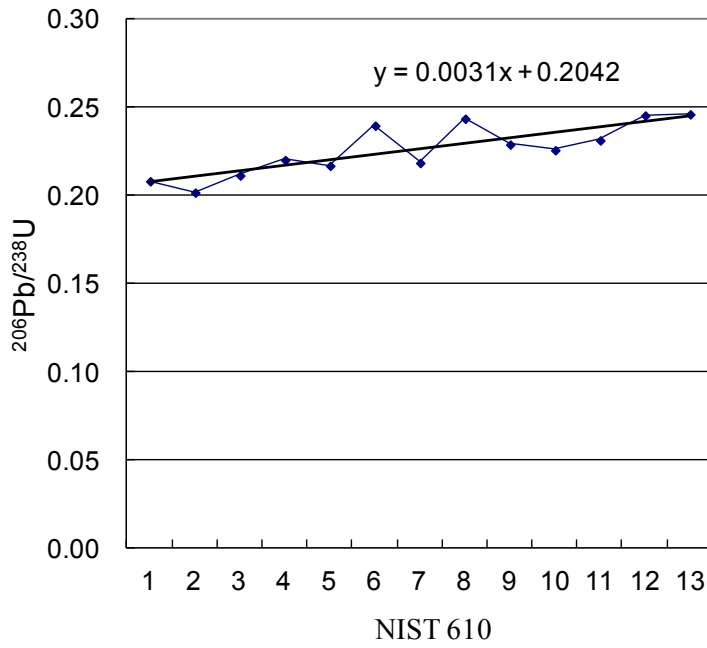


Fig. 3. Time series variation of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  in NIST SRM 610 standard glass. The numbers in the x axis correspond to those in Table 2.

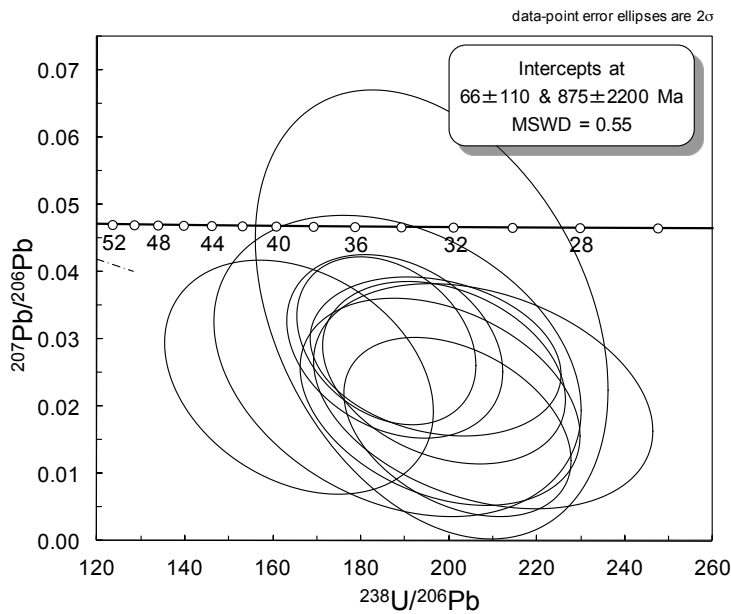


Fig. 4. Tera-Wasserburg plot for the Kawamoto Granodiorite.

を含め、以下で計算した。

$$\sigma T^* = T_w \sqrt{\left(\frac{\sigma T_w}{T_w}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{28.402}\right)^2 + \left(\frac{0.6}{27.8}\right)^2} \dots \dots (1)$$

ここで、 $T_w$ と $\sigma T_w$ は、それぞれFCTの年代値誤差を含める前の加重平均年代とその誤差である。

#### 年代測定結果と考察

Table 2に示すように、FCTにより補正を行ったU-Pb年代 ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代の加重平均年代)は、BMTで $17.2 \pm 1.7$  Ma (誤差は $2\sigma$ で以下同様)、川本花崗閃緑岩で $33.3 \pm 1.9$  Maとなった。また、10個のPlešovice ジルコンから得られたU-Pb年代の加重平均として $331.7 \pm 14.9$  Maが得られた。BMTとPlešovice ジルコンの年代は、それぞれの推奨年代である、 $16.2 \pm 0.6$  Ma (Hurford and Watkins, 1987),  $337.13 \pm 0.37$  Ma

(Sláma et al., 2008) と誤差の範囲内で一致しているため、川本花崗閃緑岩の年代測定結果も信頼性が高いと判断される。なお、Plešovice ジルコンについてFig. 3に示した線形補正を実施しない場合のU-Pb年代(加重平均)は $353.3 \pm 15.8$  Maとなり、この補正を行うことで、より推奨年代に近い値が得られている。

以上より、今回のシステムにより、良好な $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代が得られることが分かったが、Table 2のデータを用い、川本花崗閃緑岩のTera-Wasserburg plot (Tera and Wasserburg, 1972) を行うと、コンコーディアから大きく外れる (Fig. 4)。これは $^{207}\text{Pb}$ の測定値の信頼性が低いと判断される。Table 2より、 $^{207}\text{Pb}$ の強度は $^{206}\text{Pb}$ の強度の10分の1程度で、2桁以下の低いカウント数 (cps: counts per second) である。このため、 $^{207}\text{Pb}$ を精度良く測定できなかったものと判断される。今回使用したICP-MSは四重極型であり、より高分解能の二重収束型を採用することで、この問題は解消できると思われる。ここでは、四重極型ICP-MSを用いた場合でも、10 Ma程度の年代を示すジルコンから良好な $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代が得られたことを強調したい。

伊藤ほか (2009) は、電中研システムにより、BMTで推奨年代より23%古い年代 ( $19.8 \pm 1.1$  Ma) を報告したが、今回は推奨年代と一致する年代が得られた。伊藤ほか (2009) では、標準ガラス (NIST SRM 610) の補正を実施せず、アブレーションはHeガスではなく、Arガスの雰囲気で行った。伊藤ほか (2009) のBMTの年代値は、標準ガラス (NIST SRM 610) の補正を行うことで再計算を行うと、推奨年代より17%古い年代 ( $18.9 \pm 1.1$  Ma) となり、正確な年代値に近づくことから、正確度の高い年代を得るためには、標準ガラスを用いた $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ の経時変化のチェック・補正が必要であることが分かる。さらに、Heガスの雰囲気でのアブレーションにより、より正確な年代が得られることを示すと思われる。また、伊藤ほか (2009) では、Nd-YAGレーザーを用いた場合、アブレーションピットの底部の凹凸が激しいことを述べたが、今回の結果では、ピットの底部は、伊藤ほか (2009) のエキシマレーザーの場合と同様に、ほぼフラットな形状 (もしくはピット中央部で上に凸の形状) を示した (Fig. 2)。伊藤ほか (2010) ではピットの形状がレーザーの調整具合に大きく依存することを述べたが、レーザーが良好に調整されている場合は、レー

ザーの種類に関わらず、同様のピット形状が得られるものと判断される。

## まとめ

電中研所有のLA-ICP-MS装置 (波長213nmのNd-YAGレーザーと四重極型ICP-MSからなる装置) を用い、国内のジルコンの年代標準試料候補である川本花崗閃緑岩のジルコンのU-Pb ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ) 年代測定を行った結果、 $33.3 \pm 1.9$  Ma ( $2\sigma$ ) の年代が得られた。同時に同条件で年代測定を行った、年代値既知のBuluk Member Tuffジルコン (推奨年代:  $16.2 \pm 0.6$  Ma) とPlešovice ジルコン (同:  $337.13 \pm 0.37$  Ma) で推奨年代と誤差の範囲内で一致する年代が得られたことから、得られた川本花崗閃緑岩のU-Pb年代は信頼性が高いと判断された。

## 謝辞

(株) 京都フィッション・トラックの岩野英樹氏から川本花崗閃緑岩三原岩体のジルコンの提供を受けた。(株) 電力テクノシステムズの山口慶太氏にはLA-ICP-MS装置を用いた分析を実施して頂いた。Tera-Wasserburg plotの作成には、Berkeley Geochronology CenterのK.R. Ludwig氏の開発したIsoplot version3.71を使用した。以上の方々に記してお礼申し上げます。

## 文献

- Hurfurd, 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.
- 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ョン・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。フィッション・トラックニュースレター, 20, 1-5.
- 伊藤久敏, 倉橋克聡, 田村明弘, 千田太詩, 荒井章司, 森下知晃, 2009, LA-ICP-MSを用いたジルコンのFT用年代標準試料のU-Pb年代測定ーNd-YAGレーザーとエキシマレーザーの比較ー。フィッション・トラックニュースレター, 22, 11-19.
- 伊藤久敏, 田村明弘, 森下知晃, 荒井章司, 2010, レーザーによるアブレーションピッ

- トの形状について. フィッション・トラック  
ニュースレター, 23, 24-25.
- 岩野英樹, 折橋裕二, 小笠原正継, 2011, ジル  
コンスタンダード候補試料のマルチ年代デー  
タ比較. 日本地質学会学術大会講演要旨集  
(セクションB), 163.
- 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.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D.J., Crowley,  
J.L., Gerdes, A., Hanchar, J.M.,  
Horstwood, M.S.A., Morris, G.A.,  
Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U.,  
Schoene, B., Tubrett, M.N. and  
Whitehouse M.J., 2008, Plešovice zircon  
– a new natural reference material for U-  
Pb and Hf isotopic microanalysis.  
*Chemical Geology*, 249, 1-35.
- Tera, F. and Wasserburg, G.J., 1972, U-Th-Pb  
systematics in three Apollo 14 basalts and  
the problem of initial Pb in lunar rocks.  
*Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 281-304.