フィッション・トラック　ニュースレター　第24号　36 - 40　2011年

リダクションイオン検出器を用いたジルコンU-Pb年代測定法とFT法との比較

横山隆臣*・檀原有吾**・岩野英樹**・檀原徹**・平田岳史*

Zircon LA-ICPMS U-Pb dating with suppressor system reducing ion counts: comparison to fission-track data

Takaomi D. Yokoyama*, Yugo Danhara**, 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, Graduated 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.

LA-ICPMSの次なる挑戦

レーザーアブレーション-誘導結合プラズ質量分析法（LA-ICPMS）は局所的なサンプリングが可能な微量元素・同位体分析の手法として広く用いられている．LA-ICPMSの代表的な応用例として，ジルコンのウラン-鉛（U-Pb）年代測定法が挙げられる．ジルコンはモース硬度7.9の硬質な鉱物であり，化学的に安定で，地殻を構成する岩石中に普遍的に見られる．また，ジルコンはその結晶中にUを多く取り込むため，U-Pb放射壊変系列を用いた年代測定が可能である．さらに，ジルコンの形成時には結晶中にPbがほとんど取り込まれないことから，放射壊変起源の鉛だけを検出することが容易である．このため，ジルコンのU-Pb年代測定法は、強健な年代測定法として地質学において重宝されている．

U-Pb法を用いた年代測定法の利点のひとつとして，U-Pb系の壊変定数が6桁の精度で決定していることが挙げられる．この放射壊変定数の有効桁数は他の放射壊変系列の壊変定数と比較して高精度に決定されていることから，年代決定に有利となる．そこで筆者らは，LA-ICPMSを用いたU-Pb年代測定の次なる挑戦として，1Maより若いジルコン試料の高精度年代測定を掲げた．これまで第四紀ジルコンの年代測定はフィッション・トラック(FT)法によって開拓されてきた．しかし，FT法の壊変定数値は非常に小さく，U-Pb法のそれの約100万分の１である．それゆえ，FT法での年代シグナル数（自発トラック数）は少なく，粒子単位での年代測定は不可能で，100～1000粒子を使った多粒子測定で行われている．

本研究の目的は，ジルコンのU-Pb同位体分析性能を向上させることによりU-Pb年代測定の適用範囲これまで測定が困難であった若いジルコン（<1Ma）に拡張し，46億年前からのシームレスな年代軸の適用範囲を拡大することである．そのために新たなICPMSの技術革新として，リダクションイオン検出を導入した．本研究では，FT法によって年代測定が行われた試料をLA-ICPMSで再度測定し年代値の比較を行うことにより，どこまで若いジルコンの年代を測定することができるかを評価した．なおICPMS法に関する詳しい説明は平田ほか（本号）を参照されたい．

リダクションイオン検出法による改良

形成年代の新しいジルコンの年代測定を行うにあたり注意すべき点は，まず形成年代の新しいジルコンは放射壊変起源の鉛(^{206}Pb，^{207}Pb)の数が少なく，とくに^{207}Pbの信号が得にくいことにある．高い^{207}Pbの信号強度を得るためには，レーザーの照射出力を上げることや，サンプリング面積の拡大等によりサンプリング量を増やす手法が一般的である．しかしながら，形成年代の新しいジルコンは親核種のウランと娘核種の鉛の量の差がきわめて大きいため，鉛の信号強度を上げることによりウランの信号強度が検出器の限界を超えて高くなり，測定不能となる．例えば，1Maより若い年代を持つジルコンのウラン–鉛比の測定では，^{206}Pb/^{238}Uは約0.0001以下となる．このため，^{206}Pb/^{238}U比分析において，有効数字3桁の測定を行うためには，７桁をこえる高いダイナミックレンジが必要となる．一般に，一つのイオン検出器で７桁のダイナミックレンジを得ることはきわめて難しい．

そこで，我々は英国Nu instruments社製の高分解能二重収束ICPMS，AttoMのリダクションイオン検出法を用いてダイナミックレンジの問題の解決を図った．AttoMの特徴として，高感度な磁

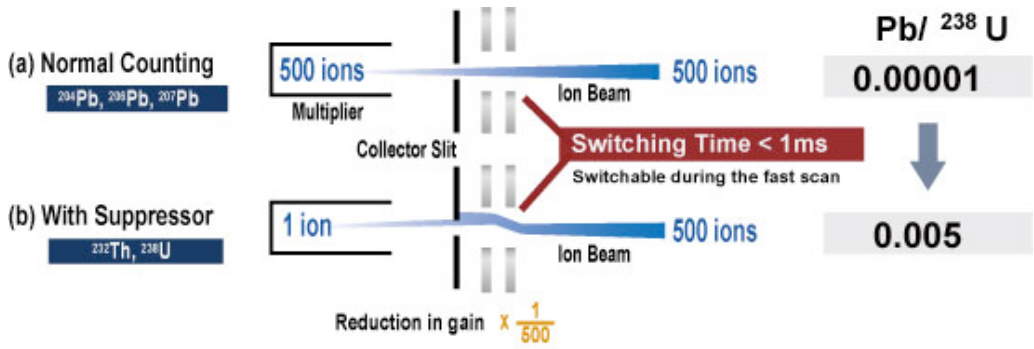

図1．リダクションイオン検出法の概念図
Collector Slitの手前に配置された電極でイオンビームを持ち上げ，グリッド状のスリットを透過させることで信号強度を500分の1に切り下げる．

場型ICPMSであること，磁場の前後に配置された電極によって磁場を変化させることなく高速質量走査が可能であること，リダクションイオン検出法を用いて特定の質量数を持つ同位体の信号強度のみを500分の1に低減できることである．このリダクションイオン検出法は，検出器の２次電子増倍管の前に配置された電極により任意の同位体のイオンビームを，図1に示されたグリッドまで持ち上げ，グリッドに衝突するイオンビームを切り取る方式のものである．特定の質量数を持つ同位体の信号強度を500分の1に低減することにより，見かけ上ダイナミックレンジ９桁程度の測定が可能となる．このリダクションイオン検出法はイオンビームを物理的に切り取るため，強い流束を持ったイオンビームが検出器に与えるダメージを低減する効果もあるため，長時間の測定において検出器系の安定化も期待できる．

試料と実験方法

本研究では，FT法によって年代測定が行われた試料をLA-ICPMSで再度測定し年代値の比較を行うことにより，どこまで若いジルコンの年代を測定することができるかを評価した．実験を行うにあたり，ジルコン試料はFT年代測定がすでに行われ，33Ma～0.01Ma の年代値をもつ28試料を準備した．1Maより若い試料では非常にウラン濃度が高い(2000 ～14,000μg/g)ものを選別した．表１に実験試料のうち代表的な9試料をリストアップした．標準物質にはNIST SRM 610(ガラス)とNancy 91500ジルコン標準物質を用い，クロスチェックを行った．

U-Pb同位体分析は，LA-ICPMSを用いて行った． LA-ICPMS法は，試料室が大気圧下にあることから試料の交換が容易であり，多数のジルコンの年代測定を行い，U-Pb年代データの統計処理をする際に最も適した方法である．レーザーアブレーションシステムはCyber Laser社製のフェムト秒レーザーIFRIT基に構築した．光源は基本波長780 nmのTi：Sapphireフェムト秒レーザーであり，基本波から三倍高調波変換ユニットを用い波長260 nmの紫外光線に変換している．発信パルス幅は1回の照射について227フェムト秒である．サンプリングを行う際のレーザーアブレーションによるクレーター径通常15 μmである．1 Maより若いFT年代をもつジルコンに対しては，存在度の低い^{207}Pbの信号強度が得やすいよう20 μmの径を用い，リダクションイオン検出法によってウランの信号強度を飽和させることなく計測した．

形成年代の新しいジルコンの年代測定を行うにあたり注意すべき点は，まず形成年代の新しいジルコンは放射壊変起源の鉛の数が少なく，とくに十分な強度の^{207}Pbの信号が得にくいことにある．高い^{207}Pbの信号強度を得るためには，レーザーの照射出力を上げることや，サンプリング面積の拡大等によりサンプリング量を増やす手法が

表1．本研究に用いたジルコンのFT年代とウラン濃度

Sample	FT Age (Ma)	U (μg/g)
0D-03	33	400
FC3	28	300
KAR5	15	300
Kitamura	11.8	150
Baba	11.3	350
Kiri 01	0.94	2000
Kiri 02	0.94	8000
Kiri 03	0.94	14000
Bishop	0.78	2000

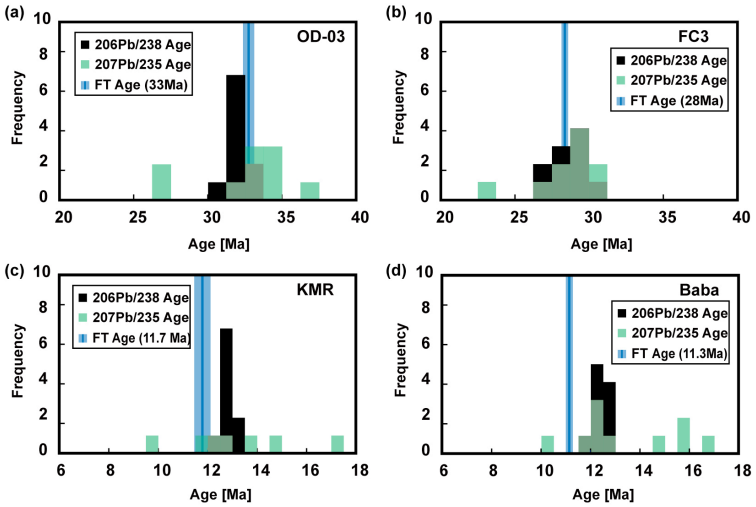

図2．数十～11 MaのFT年代を持つ試料のU-Pb年代ヒストグラム．黒い棒が6/8年代の頻度，緑の棒が7/5年代の頻度，青いラインがFT年代であり線幅がFT年代の誤差を示している．

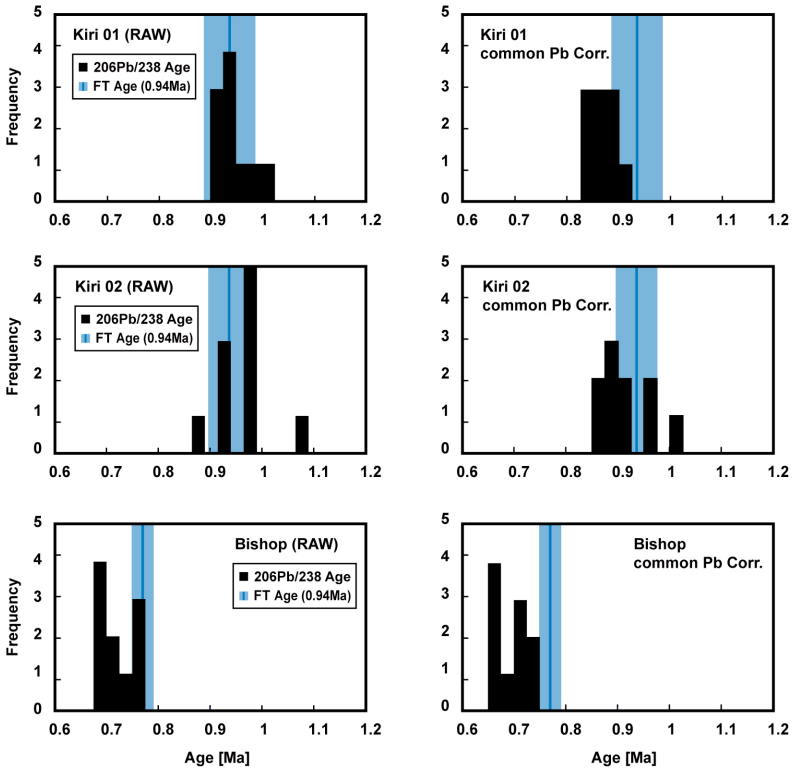

図3．<1 MaのFT年代を持つ試料のU-Pb年代ヒストグラム．黒い棒が6/8年代の頻度，青いラインがFT年代であり線幅がFT年代の誤差を示している．右側のヒストグラムがcommon Pb補正前，左側がcommon Pb補正を行った後のヒストグラムである．

一般的である．しかしながら，形成年代の新しいジルコンは親核種のウランと娘核種の鉛の量の差がきわめて大きいため，鉛の信号強度を上げることによりウランの信号強度が検出器の限界を超えて高くなり，測定不能となることが考えられる．例えば，1Maを切る年代を持つジルコンのウラン–鉛比の測定では，$^{206}Pb/^{238}U$は約0.0001以下となる．このため，$^{206}Pb/^{238}U$比分析において，有効数字3桁の測定を行うためには，７桁をこえる高いダイナミックレンジが必要となる．一般に，一つのイオン検出器で７桁のダイナミックレンジを得ることはきわめて難しい．そこで，我々は英国Nu instruments社製の高分解能二重収束ICPMS，AttoMのリダクションイオン検出法

を用いてダイナミックレンジの問題の解決を図った．AttoMの特徴として，高感度な磁場型ICPMSであること，磁場の前後に配置された電極によって磁場を変化させることなく高速質量走査が可能であること，リダクションイオン検出法を用いて特定の質量数を持つ同位体の信号強度のみを500分の1に低減できることである．このリダクションイオン検出法は，検出器の２次電子増倍管の前に配置された電極により任意の同位体のイオンビームを，図1に示されたグリッドまで持ち上げ，グリッドに衝突するイオンビームを切り取る方式のものである．特定の質量数を持つ同位体の信号強度を500分の1に低減することにより，見かけ上ダイナミックレンジ９桁程度の測定が可能となる．このリダクションイオン検出法はイオンビームを物理的に切り取るため，強い流束を持ったイオンビームが検出器に与えるダメージを低減する効果もあるため，長時間の測定において検出器系の安定化も期待できる．

結果と考察

数十Maから11MaのFT年代を持つ試料(表1)は，リダクションイオン検出法を用いない通常の方法で年代測定を行った．図2の(a)，(b)にFT年代が33MaのジルコンOD-03)および 28Ma のジルコン(Fish Canyon tuff.)のU-Pb年代ヒストグラムとFT年代を誤差付きで示している． $^{206}Pb/^{238}U$から求めた年代(以下6/8年代と略す)を黒い棒で，$^{207}Pb/^{235}U$から求めた年代(以下7/5年代)を緑の半透明の棒で，FT年代とその誤差を青い線

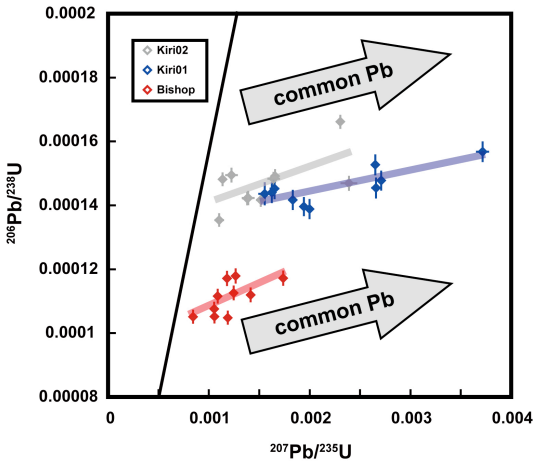

図4．1Maより若いFT年代をもつ3試料のコンコーディア年代プロット．現代の鉛が汚染した場合のcommon Pbの影響を矢印で示した．コンコーディア曲線との不一致は3試料ともcommon Pbの汚染によると解釈される．

で示してある．33Ma，28MaのFT年代を持つ試料のウラン−鉛比はコンコーディア線上に分布(6/8年代と7/5年代が誤差の範囲で一致)し，6/8年代7/5年代ともにFTによる年代とほぼ一致する．一方，11〜12MaのFT年代年代を持つ試料は6/8年代，7/5年代ともにFT年代と一致するものの，7/5年代の分布は年代軸上に分散する(図2のc，d)．これは，放射壊変起源の^{207}Pbの存在度が低いために信号強度がベースラインやノイズの影響を受けて偶然誤差が大きくなったためであると考えられる．

１Maより若いFT年代を持つジルコンはレーザー照射の出力を上げてサンプリング量を多くとり，^{238}Uの信号にリダクションイオン検出法を用いて測定を行った．結果を図3に示す．^{207}Pbの信号強度が少なかったため，7/5年代では信頼できる年代データが得られなかった．コンコーディアプロット上で見ると，ウラン-鉛比のデータの傾向はcommon-Pbの汚染を受けているような傾きを持つ(図4)．^{207}Pb は存在度が高い信号強度が得にくいため，鉛汚染やバックグラウンドの差し引きの際に発生する偶然誤差の影響を強く受けてしまう可能性が指摘できる．6/8年代はいずれの試料でもFT法による年代値と誤差範囲で一致した．鉛の汚染と見られるウラン−鉛比の傾きから，^{207}Pbのコンコーディアラインからの偏差のすべてがcommon-Pbの影響と仮定し$^{206}Pb/^{238}U$を補正すると，Bishopの年代値のみがFT年代よりも有意に新しい年代を示し，その他のジルコンは誤差範囲でFT年代と一致した．これは，^{207}Pbから見積もったcommon-Pbの量が，^{207}Pbの信号強度が低いことによる偶然誤差の影響を受け，過剰に補正を行った可能性があるかもしれない．

以上の問題を解決するためには，汚染鉛の影響を徹底的に除去すること，正確なベースライン(ブランク)の差し引きを行うことが挙げられる(Iizuka and Hirata, 2004)．汚染鉛の影響を除去するためには，試料の年代測定を行う部分をあらかじめArFエキシマレーザーで1度アブレーションしておく(ワンショットクリーニング)こと，試料輸送系を測定毎にクリーニングするシステムを構築することなどが効果的であろう．さらに，鉛の汚染は試料に付着したものだけとは限らない．例えばレーザー照射時に発生した衝撃波によって試料室内に残っている試料がプラズマイオン源まで輸送されてしまい，鉛のバックグラウンドを上昇させる可能性もある．従って，正確なバックグラウンドを計測するためには通常のガス

ブランク(レーザー照射を行わずに信号強度を求める方法)ではなく，レーザーを発振しながらブランクを測定する“アブレーションブランク”を用いる方が，正確な補正計算が可能であろう．

まとめ

本研究によって，フェムト秒レーザーアブレーションシステムと，高感度磁場型ICPMS(AttoM)のリダクションイオン検出法を用いて1 Maより若いジルコンの年代測定が可能であることを示した．一方で，1 Maより若いジルコンは207Pbの存在量が少なく，^{207}Pbの信号はジルコン表面の鉛の汚染やベースライン補正の影響を強く受けることが問題点として指摘できる．今後は，一般的なウラン濃度値をもつ試料も測定できるように、サンプリング時から輸送過程における鉛汚染の影響の低減と，ICPMS感度を10倍以上に向上させることを目標に改良を行う．

謝辞

本研究を行うにあたり，多くの助言と有意義な議論をしていただいた産業技術総合研究所の昆慶明博士，海洋研究開発機構の鈴木敏弘博士，高知コアセンターの谷水雅治博士，京都大学地球惑星科学専攻の牧賢志博士に深く感謝いたします．

文献

Fernández B., Claverie F., Pécheyran C., Donard O.F.X., 2007, Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS: Trends in Analytical Chemistry, 26, 951-966.

Henjes-Kunst F., Altherr R., Kreuzer H., Hansen B. T., 1988, Disturbed U---Th---Pb systematics of young zircons and uranothorites: The case of the Miocene Aegean Granitoids (Greece): Chemical Geology, 73, 125-145.

Hirata T. and Kon Y., 2008, Evaluation of the Analytical Capability of NIR Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Analytical Sciences, 24, pp. 345-353

Hirata, T. and Nesbitt, R. W., 1995 U-Pb isotope geochronology of zircons: Evaluation of the laser probe inductively cou- pled plasma-mass spectrometry technique. Geochimica Cosmochimica Acta 59, 2491–2500.

IIzuka T. and Hirata T., 2004, Simultaneous determinations of U-Pb age and REE abundances for zircons using ArF excimer laser ablation-ICPMS, 38, pp. 229 -241

Jackson S. E., Pearson N. J., Griffin W. L., Belousova E. A., 2004, The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology: Chemical Geology, 211, 47-69.

Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R. and Chenery, S. P. (1996) A complication of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. Geostandard Newsletter, 21, 115–144.

Russo R. E., Mao X., Gonzalez J. J., and Mao S. S. 2002, Femtosecond laser ablation ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry: 17, 1072–1075.

Stern R. A., Amelin Y., 2003, Assessment of errors in SIMS zircon U–Pb geochronology using a natural zircon standard and NIST SRM 610 glass: Chemical Geology, 197, 111-142.

Wetherill G.W., 1956. Discordant uranium lead ages. Eos (Trans. Am. Geophys. Union), 37, 320-326.

Wiedenbeck, M., Alle, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Ober, F., Von Quant, A., Roddick, J. C. Spiegel, J. 1995, Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. Geostandard Newsletter , 19, 1–23.