

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04008

研究課題名(和文) 方解石U-Pb年代測定法のための標準試料及び方解石組織・元素指標の構築

研究課題名(英文) Reference material for U-Pb geochronology of carbonate minerals and the mineralogical and geochemical characteristics of calcite

研究代表者

福山 繭子 (Fukuyama, Mayuko)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：40630687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計を用い、方解石へのウラン-鉛(U-Pb)放射年代測定が試みられるようになった。しかしU-Pb年代測定が一般に適用されるジルコンと比べると、方解石は、限られたU-Pb年代測定用標準試料や高い初生鉛含有量といった測定上の制約や二次的な影響による同位体組成の改変といった課題のために年代精度や形成年代を得られないといった課題がある。そこで本研究では、方解石U-Pb年代法に用いる標準試料を作成し、方解石の組織と元素分布情報を利用した同位体改変有無の指標を明らかにした。本研究で作成した標準試料PKC-1は既に国内外の研究機関に配布を行っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭酸塩鉱物である方解石は、石灰岩の主要な構成鉱物であるだけでなく、幅広い岩石中に普遍的に産出し、岩石の割れ目を充填する脈として、また断層の形成に伴って断層岩中にも産出する。このような脈や岩石にはジルコンのような年代測定が可能な珪酸塩鉱物が存在することは稀であり、方解石の形成年代を知ることは、その割れ目や断層の形成年代に制約を与えることとなる。つまり、方解石の年代測定は、その産出状況から、他の年代測定法では得ることができない年代情報を与えてくれる点で重要である。

研究成果の概要(英文)：In-situ U-Pb dating of carbonate minerals can be applied to understand the timing of vein-type mineralization, fault movements, and other geological events forming calcites, which are difficult to be dated by other methods. However, it is often difficult to obtain reliable estimated ages of calcite because calcite usually contains high common Pb content. In this study, I examined various calcites from various occurrences. In this study, I present that the travertine PKC-1 can be a suitable reference material for the dating of calcite of Quaternary age. The index of calcite using the elemental distribution in calcite and elemental concentration is also established to understand the U-Pb isotopic system of calcite.

研究分野：岩石学

キーワード：方解石 炭酸塩鉱物 LA-ICP-MS U-Pb年代測定 局所分析 放射年代

1. 研究開始当初の背景

岩石の形成年代は、地殻の進化を解明する為に欠かすことができない情報である。そのため、古くから岩石中の化石を利用した年代推定や質量分析計を用いて岩石や鉱物中の同位体の放射壊変を利用した年代測定が行われてきた。一般に広く用いられているウラン-鉛(U-Pb)年代測定法では、珪酸塩鉱物であるジルコンが利用される。一方、この数年、局所分析が可能なレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析計(LA-ICP-MS)を用いて方解石や柘榴石といったこれまで年代測定が行われてこなかった鉱物に対し、U-Pb年代測定が試みられるようになった。方解石は、石灰岩の主要な構成鉱物であるだけでなく、幅広い岩石中に普遍的に産出し、岩石の割れ目を充填する脈として、また断層の形成に伴って断層岩中にも産出する。このような脈や岩石にはジルコンのような年代測定が可能な珪酸塩鉱物が存在することは稀であり、方解石の形成年代を知ることは、その割れ目や断層の形成年代に制約を与えることとなる。つまり、方解石の年代測定は、その産出状況から、他の年代測定法では得ることができない年代情報が得られることになる。

LA-ICP-MS または二次イオン質量分析計(SIMS)といった局所表面分析による U-Pb 年代法では、試料中の元素濃度と同位体比が均質な一次標準試料と分析システムの検証に用いる二次標準試料が必要不可欠である。そのため、一般に年代測定の対象となるジルコンは多くの標準物質が作成されている。それに対し、方解石の年代測定は、近年、行われるようになったこともあり、標準試料が限られており、利用可能な方解石標準物質は二次標準試料として、鍾乳石である ASH-15D(3.001±0.012 Ma, Nuriel et al., 2021; Mason et al., 2013)と断層岩である WC-1(254.4±6.4 Ma, Roberts et al., 2017)がある。どちらも低いウラン濃度や不均質性といった問題を含んでいる。

また、物理・化学的に強靱なジルコンと比較すると、方解石は再結晶化作用を被りやすく、同位体改変を被りやすいといった特徴がある。ジルコンの場合、カソードルミネッセンス像といった組織指標や微量元素濃度指標を用いて、その改変の程度を知ることができるが、方解石にはそのような指標はないことも課題である。

2. 研究の目的

上記の背景を元に、本研究では、推定される形成年代や産地の異なる方解石試料を検討し、その中から方解石 U-Pb 年代法に適切な標準物質の作成と(2)U-Pb 年代測定に適用可能な方解石の組織と元素濃度を利用した指標の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、多様な産状の方解石から可能な限り多くの情報を得る必要がある。そこで、国内外の異なる産地・異なる推定形成年代の方解石を研究対象とした。方解石試料の薄片、埋め込み試料、岩石スラブを作成し、岩石学的及び地球化学的手法を用いて、組織観察や微量元素分布といった化学的特徴の把握を行った。その後、LA-ICP-MS を用いて方解石の U-Pb 年代測定を行った。得られた結果から、初生鉛と放射改変起源鉛を十分に区別するためウラン濃度が高い(1 µg/g 以上) 初生鉛を含有していないもしくは少ないといった標準物質として適切な試料の選定を行った。選定した試料候補については更に詳細な形成条件を知るため、岩石のストロンチウム同位体分析、全岩化学組成分析を実施した。また、得られた方解石の組織と元素濃度を利用し、方解石中の同位体組成が保存される物理・化学的条件の指標を新たに構築することを試みた。

4. 研究成果

(1) 方解石標準物質の作成

本研究で検討した方解石試料のうち、パキスタン・バロチスタン産の方解石からは 2.4Ma の年代値が得られ(図1)初生鉛が比較的少なく、ウラン濃度が 6-74 µg/g と多く含有されることが見出された。この方解石は二次標準物質として適切で

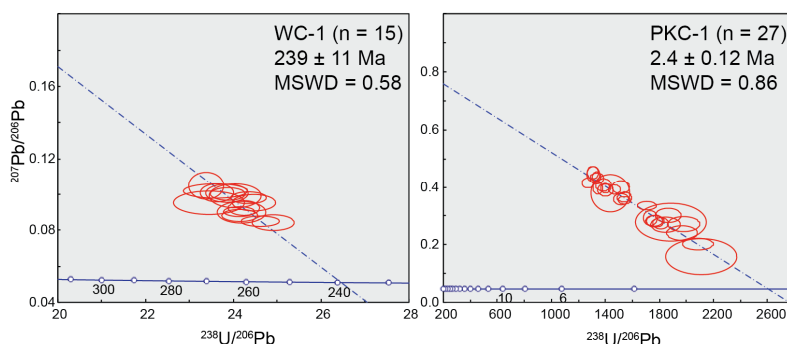


図1. 方解石標準物質 WC-1 と本研究で作成した方解石標準物質 PKC-1 の年代測定結果。PKC-1 は第四紀に形成した方解石であり、これまでの方解石標準物質にない年代値を示す方解石標準物質となる。

あり、PKC-1 (図 2) とし国内外の研究機関に配布を行っている。

(2) 方解石の組織と元素分布指標

研究対象とした方解石について詳細に検討した結果、方解石中の鉄濃度がウラン濃度と正の相関を示し(図 2)、ウラン濃度のトレーサーとして利用できることや方解石中のカリウム分布から方解石がその後の同位体改変の有無を判断できることが明らかになった。

(3) 下立トラバーチンの方解石 U-Pb 年代測定

本研究で作成した標準物質を用いて、黒部市鉾ヶ岳に産する下立トラバーチンの U-Pb 年代測定を試みた。過去の研究では、下立トラバーチンを整合に覆う砂岩層から得られたジルコンについて LA-ICP-MS による U-Pb 年代測定が行われ、最も若い U-Pb 年代値が 104 ± 1 Ma が報告されている(久保, 2017)。しかしながら、下立トラバーチンからの年代は得られていない。そこで、本研究ではジルコン標準物質 91500、方解石標準物質 WC-1 と PKC-1 を用いて、トラバーチンの形成年代を得るため、トラバーチンを構成する方解石の U-Pb 年代測定を実施した。またトラバーチン中には割れ目を埋める方解石脈が存在し、この脈の U-Pb 年代測定も実施した。その結果、トラバーチンからは 62 ± 26 Ma (MSWD=1.1)、方解石脈からは 45.7 ± 6.8 Ma との結果が得られた(図 3)。砂岩層から得られたジルコンは、後背地である火成岩の年代値を示しており、下立トラバーチンの年代がこれより若いことは矛盾がない。また、この地域に分布する太美山層群の溶結凝灰岩からは 70Ma の年代が得られており(金子ほか, 2019)。下立トラバーチンは太美山層群に見られる白亜紀末の火成活動に伴って形成されたことが示唆された。

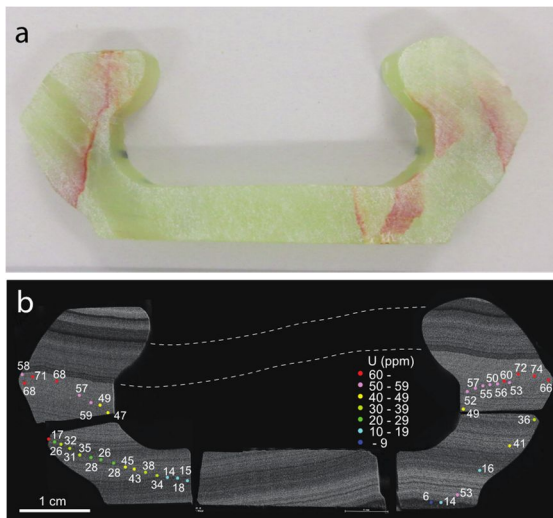


図 2 . (a) 方解石標準物質 PKC-1。 (b) PKC-1 の鉄元素マップとウラン濃度の相関。鉄とウラン濃度には正の相関がある。

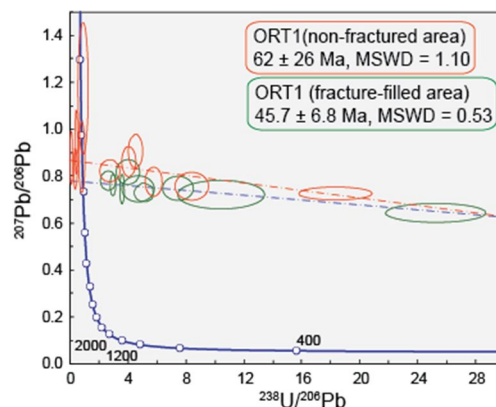


図 3 . 下立トラバーチン の年代測定結果。トラバーチンの形成年代(赤色)が得られると同時に、トラバーチンの割れ目を埋める脈からはその脈の形成年代(緑色)が得られた。

引用文献：

- [1] 金子一夫・長田充弘・高地吉一・山本鋼志・大藤茂 (2019) 富山県に分布する太美山層群のジルコン U-Pb 年代 . 地質学雑誌 . 125, 781-792.
- [2] 久保貴志 (2017) 富山県黒部市・鉾ヶ岳から産出する白亜紀のトラバーチン . 日本地質学会 学術大会講演要旨 . 120.
- [3] Nuriel, P., Wotzlaw, J.-F., Ovtcharova, M., Vaks, A., Stremtan, C., Sala, M., Roberts, N. W., Kylander-Clark, A. R. C. (2021) The use of ASH-15 flowstone as a matrix-matched reference material for laser-ablation U-Pb geochronology of calcite.
- [4] Mason, A., Henderson, G. M., Vaks, A. (2013) An acetic acid-based extraction protocol for the recovery of U, Th, and Pb from calcium carbonates for U-(Th)-Pb geochronology. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 37, 261-275.
- [5] Roberts, N. M., Rasbury, E. T., Parrish, R. R., Smith, C. J., Horstwood, M. S., Condon, D. J. (2017) A calcite reference material for LA-ICP-MS U-Pb geochronology. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18, 2807-2814.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Elvira Marlon V., Faustino-Eslava Decibel V., de Chavez Emmanuel Ryan C., Lososo Jeffrey Andrew L., Fukuyama Mayuko	4. 巻 28
2. 論文標題 Human health risk associated with heavy metals from consumption of Asiatic Clam, Corbicula fluminea, from Laguna de Bay, Philippines	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 36626 ~ 36639
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-021-13298-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Elvira, M. V., Faustino-Eslava, D. V., Fukuyama, M., de Chavez, E. R. C., Padrones, J. T.	4. 巻 18
2. 論文標題 Ecological risk assessment of heavy metals in the bottom sediments of laguna de bay, philippines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Mindanao Journal of Science and Technology	6. 最初と最後の頁 311-335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Aoyagi Satoka, Kawasaki Nana, Kinumi Tomoya, Sato Takaya, Sugai Toshiki, Takeuchi Takae, Naito Yasuhide, Hirata Takafumi, Fukuyama Mayuko, Maruoka Teruyuki, Motoyama Akira, Yoshino Ken-ichi	4. 巻 70
2. 論文標題 Standard Definition of Terms Relating to Mass Spectrometry (Additional Edition 2022)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan	6. 最初と最後の頁 62 ~ 69
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5702/massspec.S22-11	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fukushima Kyosuke, Kabir Mahmudul, Kanda Kensuke, Obara Naoko, Fukuyama Mayuko, Otsuki Akira	4. 巻 15
2. 論文標題 Simulation of Electrical and Thermal Properties of Granite under the Application of Electrical Pulses Using Equivalent Circuit Models	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1039 ~ 1039
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15031039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Ito Hisatoshi, Adachi Yoshiko, Cambeses Aitor, Bea Fernando, Fukuyama Mayuko, Fukuma Koji, Yamada Ryuji, Kubo Takashi, Takehara Mami, Horie Kenji	4. 巻 11
2. 論文標題 The Quaternary Kurobegawa Granite: an example of a deeply dissected resurgent pluton	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-01562-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Aoki Shogo, Aoki Kazumasa, Fukuyama Mayuko, Ogasawara Masatsugu, Tsuchiya Yuta	4. 巻 30
2. 論文標題 Geochemical and geochronological constraints on the origin and emplacement of the Shimo ondori diorites in Shikoku, Southwest Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Island Arc	6. 最初と最後の頁 1-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/iar.12420	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 FUKUYAMA Mayuko, CHEN Feiyang	4. 巻 116
2. 論文標題 Geochemical characteristics of silica scales precipitated from the geothermal fluid at the Onuma geothermal power plant in Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 159 ~ 169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.201130b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件(うち招待講演 1件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Fukuyama, M., Ogasawara, M.
2. 発表標題 U-Pb Geochronology and Geochemical Characteristics of the Oritate Travertine, Toyama Prefecture, Japan.
3. 学会等名 Goldschmidt 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福山 繭子, 小笠原正継
2. 発表標題 方解石U-Pb年代測定法のための標準試料
3. 学会等名 2020年度日本地球化学会第67回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎 智也, 福山 繭子, 金澤 伸浩
2. 発表標題 秋田烏海山麓湧水の水質と飲用リスク評価
3. 学会等名 日本リスク学会第33年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陳飛揚, 福山繭子
2. 発表標題 地熱発電所送水パイプ中のシリカスケールの地球化学的特徴
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎智也, 福山繭子, 金澤伸浩
2. 発表標題 微量重金属及び病原性微生物を指標とした秋田烏海山麓における湧水の飲用リスク評価
3. 学会等名 第55回日本水環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福山繭子, 小笠原正継
2. 発表標題 Petrological, geochemical, and geochronological characteristics of the Oritate travertine from Unazuki area, Toyama, Japan: possibility of U-Pb geochronology of carbonates with high common Pb.
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ogasawara, M., Fukuyama, M., Siddiqui, R. H.
2. 発表標題 Contrasting collision processes between northwest and central Himalaya: examination from the 'Lesser Himalayan granites' in Pakistan.
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福山繭子, カチェムエモーゼス
2. 発表標題 マラウイ共和国南部の地下水の地球化学的特徴.
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Elvira, M., Faustino- Eslava, D., Fukuyama, M., De Chavez, E. R., Trinidad, L.
2. 発表標題 Biota-sediment accumulation and translocation of heavy metals in Corbicula fluminea from Lagna de Bay, Philippines.
3. 学会等名 AOGS 16th annual meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fukuyama, M., Ogasawara, M., Siddiqui, R. H.
2. 発表標題 U-Pb age and geochemical characteristics of travertine from Balochistan, Pakistan: a possible reference material for U-Pb geochronology of carbonate minerals.
3. 学会等名 Goldschmidt 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福山繭子, 小笠原正継
2. 発表標題 富山県黒部市に産する下立トラバーチンの岩石学的・地球化学的特徴とU-Pb炭酸塩鉱物年代
3. 学会等名 日本地質学会第125年学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本拓海, 青木翔吾, 福山繭子, 青木一勝
2. 発表標題 四国南西部足摺岬火成複合岩体の成因: LA-ICP-MSジルコン年代および微量元素分析からの制約
3. 学会等名 日本地質学会第125年学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fukuyama, M, Kachenwe, M
2. 発表標題 Groundwater geochemical survey for blind ore deposits in the subtropical area: an example from Malawi, Southeast Africa.
3. 学会等名 Virtual GEOSEA 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福山 繭子, 小笠原正継
2. 発表標題 下立トラバーチンの炭酸塩鉱物U-Pb年代
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fukuyama, M., Ogasawara, M., Horie, K., Takehara, M.
2. 発表標題 The formation of skarn deposit of the Kamaishi Mine in the Kitakami Mountains, Japan: constraints from Sr-Nd isotopic data, zircon U-Pb age and Hf isotopes.
3. 学会等名 Goldschmidt2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青木 翔吾, 青木 一勝, 福山 繭子, 小笠原 正継
2. 発表標題 Detrital zircon geochemistry in the Shimanto Accretionary Complex: Tectonic constraints on formations of the Jurassic to Cretaceous batholiths in the eastern Asian margin
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fukuyama, M., Ogasawara, M.
2. 発表標題 The trace element composition of sapphire in the xenolith of garnet-bearing andesitic tuff of the Donzurubo Formation, the Nijo Group, Japan.
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 P.L.ハンコック、B.J.スキナー、井田 喜明、木村龍治、鳥海光弘	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 600
3. 書名 地球大百科事典	

1. 著者名 P.L.ハンコック、B.J.スキナー、井田 喜明、木村龍治、鳥海光弘	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 816
3. 書名 地球大百科事典	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 試料ホルダーの固定具	発明者 福山繭子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、6873497	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

秋田大学研究者総覧 http://akitauiinfo.akita-u.ac.jp/html/100000202_ja.html
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
イタリア	Italian National Research Council			
その他の国・地域	Academis Sinica, Taiwan			
トルコ	Büyükçekmece-ISTANBUL			
フランス	Domaine Universitaire			