

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14573

研究課題名(和文) アニール技術を応用したジルコンの高精度U-Pb年代測定法の確立

研究課題名(英文) Development of robust LA-ICP-MS U-Pb zircon dating with an annealing technique

研究代表者

浅沼 尚 (Asanuma, Hisashi)

京都大学・人間・環境学研究科・講師

研究者番号：90852525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では焼きなまし(アニール)処理を応用することで、ジルコン試料中の放射線ダメージを取り除き、レーザーICP質量分析計を用いた地質年代分析技術の高精度化を目指してきた。その結果、ジルコン粒子の結晶性がアニール処理により回復することが確認できた一方で、過度の放射線ダメージを被る太古代のジルコン試料では十分な結晶性の回復が望めなかった。本研究から得られた知見はレーザーICP質量分析計を地質学分野の絶対年代制約技術として利用する上で、元素分別の影響を極限まで抑えたレーザー光源の必要性を指示する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジルコン年代学は地球史研究における一つの絶対基軸を提供できる一方で、日頃から我々の感心の高い地震や火山噴火といった地質現象の年代解析にも活用される。そのため、本研究が目指すジルコン年代学の高精度化は地質現象の高時間解像度解析へと貢献し、学術研究のみならず火山学、地震学を内包する防災研究分野において高い波及効果を示すことが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, an annealing technique was applied to control the recovery from radiation damages in zircon samples, which leads to improve a geochronological analysis using a laser ICP mass spectrometer. As a result, it was confirmed that the zircon grain became more crystalline through the annealing process, but an Archean zircon subjected to heavy radiation damage showed an incomplete damage recovery. These findings indicate the need for a laser source that achieves minimized elemental fractionation in order to position laser ICP mass spectrometry as an absolute age constraint technique.

研究分野：地質学

キーワード：ジルコン ウラン(U)-鉛(Pb)放射年代測定 アニール メタミクト レーザーアブレーション ICP質量分析計

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ジルコンは物理・化学的に安定な鉱物であり、高濃度で含有されるウラン(U)とその放射壊変によって生成された鉛(Pb)を定量することで年代測定が可能となる。しかしながら、放射壊変時に発生するアルファ線はジルコン結晶中にダメージ(欠陥)として蓄積していき、高確度な LA-ICP-MS 年代測定を行う上で大きな弊害となりうる。本研究はジルコン粒子を焼きなまし処理(アニール)することで結晶欠陥を回復させる技術確立し、LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代分析技術の高確度化および新機軸の提案を目指す。

2. 研究の目的

地質学の醍醐味は岩石試料から過去の地球で起きた諸現象とその原因を解読することであり、岩石もしくは地層の形成年代を決定する事から始まるといっても過言ではない。地球試料を対象とする際、年代決定はジルコン($ZrSiO_4$)という鉱物粒子のウラン(U)-鉛(Pb)放射年代測定に大きく頼っており、高精度かつ高確度な U-Pb 年代測定法の技術開発は常に地質学において課題となっている。近年では分析装置・技術の進歩に伴い、レーザーアブレーション試料導入法(LA法)と誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を組み合わせた LA-ICP-MS 分析法が普及しており、その利点として高精度かつ分析時間が短いことが挙げられる。一方で、分析確度に由来する系統誤差は依然として大きく、従来の LA-ICP-MS 年代分析法では実質的に $\pm 1\%$ の年代差を議論することが困難であった。そこで、本研究はアニールと呼ばれる焼きなまし処理をジルコン粒子に適用する最適な方法を模索し、LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代分析技術の更なる高確度化を目的とする。

3. 研究の方法

(a)試料のアニール処理

年代値とU濃度が異なる標準ジルコンを対象に様々な加熱温度・時間でアニール処理を行った。標準ジルコンの参照 U-Pb 比は既に湿式分析から決定されており、実測値-参照値のズレから分析確度を検討する。アニール処理後、カソードルミネセンス像及び反射電子像を観察することで元素移動についても確認した。

(b)放射線損傷(メタミクト化)の定量評価

ラマン分光分析によりアニール処理後のジルコンのメタミクト化程度を定量評価した。その利点はその場分析に加え、 SiO_4 の振動モードに由来するラマンピーク@ 1008 cm^{-1} の半値幅からメタミクト化を定量評価可能な事にある。本研究では純粋な $ZrSiO_4$ からなる合成ジルコンの繰り返し測定をもとに、メタミクト化の定量評価を実行した。

(c)分析条件の最適化

マトリックス効果による U-Pb 元素分別は数%程度であり、装置の抱える分析確度も厳密に評価する必要がある。エアロゾル化された試料の ICP-MS への導入効率は同一試料室内でも不均質があり、分析位置ごとに信号プロファイルが異なる。そのため、試料室内全体に標準物質を配置し、各分析地点から同様の U-Pb 比が取得できるように分析装置及び実験条件の最適化に取り組んだ。

(d)太古代ジルコンへの実装

太古代のジルコン試料はメタミクト化の影響を著しく被っており、LA-ICP-MS を用いた U-Pb 年代分析技術の適用が最も困難な試料といえる。そこで、本研究では地質概要及び年代情報の詳細な検討がなされている南アフリカ/豪州/インドの太古代ジルコン試料を例に、本分析手法の実用性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) U-Pb 比が精密に求められている標準ジルコン (91500 など) のアニール処理を施した結果、標準ジルコンの結晶性が顕著に回復することが確認された。この結果はジルコンのアニール処理がレーザーアブレーション時の元素分別効果の低減、つまりは U-Pb 年代分析の高確度化に寄与できることを示す。

(2) ジルコンの結晶性に起因するマトリックス効果を議論する上で、高精度かつ高確度の U-Pb 年代分析技術が不可欠となる。そこで、本研究は $10^{13}\Omega$ 抵抗器を搭載したファラデー検出器を用いた U-Pb 同位体計測技術の開発に取り組んできた。これにより従来検出器に比べて一桁以上も微弱なイオン信号を検出すると共に、レーザーアブレーションによる局所サンプリング技術との連結も可能となった。本分析技術を U-Pb 年代測定へと応用することで、標準試料の $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 及び $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の測定精度が 0.1% と 0.2% まで向上し、世界最高レベルの分析精度を達成した。また、標準ジルコン (Plesovice / TEMORA / GJ-1) の分析結果とも比較することで、年代データの妥当性についても確認できた。これにより、年代分析結果に ~ 数% レベルで影響を及ぼすと考えられるアニール処理 / メタミクト化を正確に評価することが可能となった。

(3) 太古代ジルコンへの応用に向けて、南アフリカ / 豪州 / インドに産するジルコン試料を研究対象とした。いずれのジルコン試料も顕著なメタミクト化の特徴を示す。これらのジルコン試料を適当な温度条件でアニール処理を施した後、ラマン分光分析によってジルコンの結晶性を評価した。当初期待された通りにジルコンの結晶性の回復が認められた一方、いわゆる合成ジルコンに比べてメタミクト化の影響が少なからず確認された。この結果は 3 次元アトムプローブを用いた先行研究 (Valley et al., 2014) が示唆するように、ナノスケールの格子欠陥の存在と調和的である。そのため、過度のメタミクト化を被ったジルコン試料では、アニール処理を施した場合にも十分な結晶性の回復が望めないことが新たに分かった。以上、これらの研究成果は高確度 LA-ICP-MS 年代測定法を確立する上でアニール処理に加えて、U-Pb 元素分別を抑えたレーザー光源の開発が必要となることを意味する。また、本研究を推進していく中で、LA-ICP-MS 年代測定法を深化する研究基盤を築けたことも大きな研究成果の一つとなる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Asanuma Hisashi, Yamamoto Kota, Kemuyama Yuta, Hirata Takafumi	4. 巻 37
2. 論文標題 A new gain calibration protocol for Faraday amplifiers equipped with a 10^{13} resistor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1076 ~ 1083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1JA00351H	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 Sawaki Yusuke, Asanuma Hisashi, Abe Mariko, Hirata Takafumi	4. 巻 29
2. 論文標題 U-Pb ages of granitoids around the Kofu basin: Implications for the Neogene geotectonic evolution of the South Fossa Magna region, central Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Island Arc	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/iar.12361	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 Hirata Takafumi, Niki Sota, Yamashita Shuji, Asanuma Hisashi, Iwano Hideki	4. 巻 36
2. 論文標題 Uranium-lead isotopic analysis from transient signals using high-time resolution-multiple collector-ICP-MS (HTR-MC-ICP-MS)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 70 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0JA00363H	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 Yamamoto Kota, Asanuma Hisashi, Takahashi Hiroaki, Hirata Takafumi	4. 巻 36
2. 論文標題 In situ isotopic analysis of uranium using a new data acquisition protocol for 10^{13} ohm Faraday amplifiers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Analytical Atomic Spectrometry	6. 最初と最後の頁 668 ~ 675
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0JA00498G	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6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅沼尚, 平田岳史
2. 発表標題 高精度同位体分析に向けた 10^{13} アンプの新規ゲイン校正法の開発
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中里雅樹, 浅沼尚, 岩野英樹, 平田岳史
2. 発表標題 飛行時間型ICP質量分析法を用いたジルコンの希土類元素・U-Pb年代の高感度深さ方向分析法の開発
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 折橋 裕二, 佐々木 明伸, 佐々木 実, 沼田 翔伍, 浅沼尚, 平田 岳史, 浅原 良浩
2. 発表標題 青森県, 下北半島に分布する前期白亜紀深成岩類のU-Pb年代と全岩化学組成: 白亜紀前弧火成作用の特徴
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 盛合秀, 折橋裕二, 佐々木実, 沼田翔伍, 浅沼尚, 平田岳史, 浅原良浩
2. 発表標題 青森県, 下北半島西部に分布する新第三紀檜川層序の再検討と仏ヶ浦カルデラの提唱
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅沼尚、横納好岐、平田岳史、鹿山雅裕
2. 発表標題 New analytical technique for determination of minor and trace element in zircon by using solid mixing calibration technique with multiple spot-laser ablation-ICP-MS
3. 学会等名 本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅沼尚、山本康太、平田岳史、狩野彰宏
2. 発表標題 レーザーアブレーション - ICP質量分析法が実現する炭素安定同位体比分析に向けた取り組み
3. 学会等名 2020年度日本地球化学会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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