

令和元年6月21日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26247094

研究課題名(和文) ウラン-鉛年代測定法の新展開：年代サイトメトリーに向けた次世代質量分析技術の開発

研究課題名(英文) Development of new laser ablation-ICPMS technique for the U-Pb age cytometry

研究代表者

平田 岳史 (Hirata, Takafumi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：10251612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代高感度イオン検出器(デイリーイオン検出器)の開発と、その質量分析計への応用、さらにはレーザーサンプリング技術の改良と、独自のソリッドネブライザー方式の実用化を達成し、ウラン-トリウム-鉛年代測定法の高精度化と高速化を実現した。さらに年代データの系統誤差の原因となる放射非平衡現象に対して独自の補正法を実用化し、年代分析範囲・適用可能試料種のさらなる拡大が達成できた。本研究を通じて、ウラン-鉛年代測定および超微量元素分析法の開発が進み、地質学、環境学、生命化学分野からの様々な分析要請に対応できる国内唯一の分析支援体制が構築できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

試料から得られる「年代」情報は、地質イベント発生のタイミングや継続時間、さらには複合的なイベントの同時性や因果関係(原因と結果)を理解するうえで大きな役割を果たしてきた。本研究では、他のどの年代測定法よりも精密かつ正確な絶対年代情報を与えるウラン-鉛およびその関連年代測定法(トリウム-鉛法)に注目し、これらの年代情報のさらなる高精度化と、適用年代範囲および適用可能試料種の拡大を図ってきた。本研究を通じて今後10年間は持続可能な世界最高レベルの、なおかつ来るべき「年代ビッグデータ時代」を支える分析体制が構築できた。

研究成果の概要(英文)：We have been trying to obtain precise age data from samples through the U-Th-Pb radioisotope dating method. We first reported the U-Pb age data from tiny minerals using a plasma mass spectrometry coupled with laser sampling technique (LA-ICPMS). Since then, uncertainties in the resulting age data could be remarkably reduced through the introduction of (a) shorter wavelength and shorter pulse duration laser (UV-femtosecond laser), and (b) new ion detection system using Daly collector device to extend the dynamic range. With the present LA-ICPMS technique, the U-Th-Pb dating method can cover 99.98% of the Earth Time (i.e., the application range becomes from 0.1 to 4600 Myrs). Both the better analytical precision and shorter analysis time could be achieved by the MC-ICPMS. With the LA-MC-ICPMS technique, analysis time for the dating can be reduced to be < 1 second/sample, and thus, we can define the “distribution pattern” of the ages from series of rock samples (i.e., Age Cytometry).

研究分野：最先端計測化学

キーワード：ウラン-鉛年代測定法 年代サイトメトリー デイリーイオン検出器 放射非平衡 高感度多重イオン検出 プラズマイオン源質量分析法 レーザーアブレーション ソリッドネブライザー

1. 研究開始当初の背景

年代情報は誰もが理解がしやすく、活用しやすい客観的科学指標の一つである。精密な年代データを通じて、惑星形成過程、地球と月の成因、プレートテクトニクス存在、地球環境変化、生命進化など、数々の分野での革新的な発見に貢献し、やがて地球進化のパラダイム変換への原動力となってきた。これまでに様々な年代測定法が実用化されているが、本研究では「ウラン-鉛年代測定法」を重点的に取り上げる。申請代表者(平田)と分担者(折橋)は、レーザーアブレーション ICPMS 法を用いたジルコン(ウランの濃集鉱物の一種)のウラン-鉛年代測定で実績があり(例えば Hirata and Nesbitt, GCA, 1995; Hirata et al., JAAS, 2005; Orihashi et al., Res. Geology, 2008)、これまでに「年代頻度分布」という概念の導入と、その実用分析として堆積物の成因や地質変化史の解釈、さらには大陸成長速度の推定などに応用してきた(Rino et al., PEPI, 2004; Iizuka et al., Geology, 2005; Choi et al., Terra Nova, 2012)。研究提案当時は、様々な岩石・鉱物の大量の高精度年代データ(年代ビッグデータ)を用いて、地球や太陽系の進化過程の普遍的描像を正確に読みとる「年代サイトメトリー」の概念が注目されはじめていた。しかしこの年代サイトメトリーを地質学・地球科学に応用するためには、年代分析の高速化と高精度化が不可欠であった。そこで本研究では年代サイトメトリーを実現する分援体制の構築を目指すこととなった。

2. 研究の目的

試料から得られる「年代」情報は、地質イベント発生のタイミングや継続時間、さらには複合的なイベントの同時性や因果関係(原因と結果)を理解するうえで大きな役割を果たしてきた。分析技術の進歩にともない年代情報の質や量は飛躍的に向上し、今では年代情報の質が議論の客観性・信頼性を左右するまでに至っている。本研究では、他のどの年代測定法よりも精密かつ正確な絶対年代情報を与えるウラン-鉛およびその関連年代測定法(トリウム-鉛法)に注目し、これらの年代情報のさらなる高精度化と、適用年代範囲および適用可能試料種の拡大を図る。これにより、今後 10 年間は持続可能な世界最高レベルの、なおかつ来るべき「年代ビッグデータ時代」を支える分析体制の構築が可能である。

3. 研究の方法

ウラン-鉛年代測定法は、放射性核種であるウランが鉛へと壊変する現象を利用した年代測定法である。ウランの壊変定数が正確に分かっていること、さらに二つの放射壊変系列(^{238}U から ^{206}Pb へと壊変する系列と ^{235}U から ^{207}Pb へと壊変する系列)を組み合わせることで、系の閉鎖性を評価できる特長から、最も高精度な年代情報を与える年代測定法である。さらにジルコンあるいはアパタイトとよばれる重鉱物は、鉱物が非常に安定しており、試料が形成された当時の情報をしっかり保持するため、地質現象を保存する優良なタイムカプセルだと考えられており、これまでに様々な地質現象の理解に広く活用されてきた。研究代表者は、長年にわたりレーザーアブレーション ICPMS 法を用いてウラン-鉛年代分析法の開発を進めてきたが、本研究では、レーザー技術および質量分析技術に革新的な改良を加え、年代サイトメトリーの概念に対応できる、さらに高速・高精度な年代分析体制の構築を行った。

この目的のために最近 10 年の間に数種類の高感度イオン検出器が開発されたが、その分析性能(増幅率・バックグラウンドの短時間/長時間安定性)は十分ではなく、年代精度の向上には至っていない。一方、デイリー検出器は高い安定性から精密同位体分析に適していると潜在的に意識されながらも、その物理的サイズ・電磁干渉(クロストーク)から多重検出器への応用は不可能であると考えられてきた。本研究では、イオン検出器の保護を目的に開発されたイオンスプリッターを応用することで、複数のデイリーイオン検出器を用いたイオン信号の同時検出が可能であると判断するに至った。これまでに複数のデイリーイオン検出器を用いたイオン信号の多重検出は実用化された例がなく、本研究は初めての試みとなる。本研究を通じて、同位体分析の高精度化と 100 倍程度の高感度化(ダウンサイジング化)が達成でき、年代分析精度の向上、年代適応範囲の拡大、さらに年代分析可能試料の多様化が可能となり、大量・高品質年代データに基づく「年代サイトメトリー」による地球化学の推進が期待できる。

4. 研究成果

本研究を通じて以下のような新技術開発とその高精度年代学への応用を行った。それぞれの項目毎に成果を紹介する。

(1) 高感度イオン検出器を用いた多重イオン検出方式の開発

第一に、本研究では次世代のイオン検出器の開発を行った。高精度同位体分析・年代分析においてはイオンマルチプライアー方式が一般的であった。そこで本研究でも複数個のイオンマルチプライアー方式のイオン検出器を多重検出型質量分析計に応用した。これによりウラン-鉛年代分析の高精度化を達成した (Hattori et al., 2017)。さらに、高感度化に加え、年代分析に必要な時間を従来の 15~20 秒から、1~5 秒程度にまで短縮することも可能となった。これにより、レーザーサンプリングによるサンプリング量も大幅に低減することができ、分析空間分解能についても改善が果たせた。本研究では、さらなる高精度化に向け、イオン検出の感度 (ゲイン) が安定なデイリーイオン検出器の開発を進めることとした。

(2) デイリーイオン検出器 (Daily Ion Detector) の開発

デイリーイオン検出器は、計測対象となるイオンを、イオン 電子 光 電子 電流のように変換することで検出を行う。デイリーイオン検出器は非常に複雑な機構を用いるが、検出に“光”を用いることから、検出器の安定性の向上と寿命の改善が期待できる。本研究では、デイリーイオン検出器を多重検出器型 ICP 質量分析計に搭載し、イオン信号の検出と基礎的分析性能の評価を行った。長時間安定性や、検出器のイオン計測位置感応性、応答性 (不感時間の測定)、バックグラウンドの安定性に関する基礎データを蓄積した結果、従来の高感度イオン検出器と比較して、きわめて高い信号安定性と出力再現性が得られることがわかった。さらに長時間 (10 時間以上) に及び、連続分析試験の結果、長時間の過酷な条件下での測定でも、同位体比の測定変動は 0.4% 以下に抑えることができた。この測定変動は、本研究の主題であるウラン-鉛年代測定においては、年代誤差約 10 万年に相当するものであり、本研究の目的とする年代精度と同等あるいはそれ以下の十分な性能をもつことがわかった。また、新たに開発したイオン検出器は、分析イオン由来の信号とノイズの区別が容易なことに加え、ダイナミックレンジの改善にも寄与し、その結果 1000 万 cps を越える強い信号でも計測できるという利点を有する。

(3) 複数のデイリーイオン検出器を用いた多重イオン検出方式の開発

デイリーイオン検出器は、非常に安定した感度が得られ、同位体分析に適したイオン検出器であることが示せた。しかしデイリーイオン検出器は非常に多段階の変換が必要であるため、検出器そのものが非常に大型なものである。このため、デイリーイオン検出器は、質量分析計の多重検出方式に応用されることがなかった。そこで本研究では、英国の Nu Instruments 社の協力を得て、デイリーイオン検出器の小型化を進めた。具体的にはデイリーノブと呼ばれるイオン 電子への変換部分を従来の半分のサイズに縮小した。さらに、新しいイオンレンズを用いて入射イオンビームの形状を変換することで、デイリー検出器の取り付け角度 (従来は水平方向に限定されていた) を任意に変更できるようにした。これにより、デイリー検出器のサイズ (横幅) の飛躍的な縮小化に成功し、世界で初めて複数のデイリーイオン検出器を用いた多重イオン検出方式を実用化した。

デイリーイオン検出器の優れた性能を U-Th-Pb 年代測定法に最大限に活用すべく、新たに 3 基目のデイリーイオン検出器を作成し、238-U 信号の計測に応用した。これにより、3 基のデイリーイオン検出器を用いて 206-Pb, 207-Pb, 238-U の 3 同位体を同時に検出する世界初の質量分析装置を実現した (Obayashi et al., 2017)。

(4) 放射非平衡の補正法の開発

ウラン-鉛年代測定法では、238-U あるいは 235-U の放射壊変による 206-Pb および 207-Pb 同位体組成の増加を利用する。これらの放射壊変では、ウランの改変により直接鉛が形成されるのではなく、様々な放射性核種を経て最終的に鉛へと変化する (放射壊変系列)。途中の核種の半減期は概ね短く、基本的にはウランが改変し鉛が生成されたと考えて良い。しかし、放射壊変系列の中には半減期の長い核種がいくつかあり (例えば 230-Th: 半減期 7 万 5 千年) この途中生成核種がウランあるいは鉛と異なる挙動を取ることで、放射壊変系列の閉鎖系が破れる可能性がある。その結果、年代分析に系統的な誤差が生じる問題がある (非平衡問題)。本研究で年代分析対象試料であるジルコンにおいても非平衡に起因する年代系統誤差は 5~10 万年にも

および、若い試料（特に環境変化解析に重要な 100 万年以下の試料）の年代測定においては無視できないことが明らかとなった。本研究では、途中核種の閉鎖系を元素の分配係数を用いて評価する手法を考案し、放射平衡からの乖離（非平衡の度合い）の評価と補正に成功した（Sakata et al., 2017）。この補正法を用いることで、特に若い試料での年代情報の大幅な信頼性改善を実現した。

(5) ソリッドネブライザー方式の開発

レーザーアブレーションでは、固体試料の目的領域に高エネルギーのレーザーを照射し、試料構成元素を気化させる。若い試料になると放射壊変で蓄積された鉛が少ないため、正確な年代分析が困難となる。こうした試料では、レーザーサンプリング面積を大きくすることで、微量の鉛の精密分析を行ってきた。従来のレーザー照射方式では、大面積のサンプリングにおいては、大照射径レーザーを用いることが主流であった。しかしこの方法だと、固体試料の不安定な部分がレーザー照射により発生した衝撃波で剥がれてしまい、粒径の大きなエアロゾルがプラズマに導入され、信号が不安定になるだけでなく、元素分別の原因となっていた。そこで本研究では、我々が独自に開発・実用化したガルバノ光学系を用い、高速多点アブレーション方式を応用した。高速多点アブレーション方式では、絞り込んだレーザー光を高速走査することで、アブレーション面積を拡大する。この方式は「ソリッドネブライザー方式」とよばれ、非常に小さなサイズのエアロゾルを得ることができ、信号の安定化、分析の高精度化の達成を可能とした。さらにソリッドネブライザー方式では、放射線による損傷（メタミクト化）が顕著な試料からも安定した分析データを取得でき、年代分析の信頼性の向上と年代分析適用範囲の拡大に寄与することができた。

本研究を通じて実用化した年代測定法（ハードウェア、ソフトウェア、年代計算法）は、既に様々な地質現象の解明に応用されており、本研究で提案した“年代サイトメトリー”の概念とともに、その有用性と高い汎用性が高く評価されはじめている。本研究で得られた研究結果は、20 報を超える国際誌に論文として報告することもでき、年代学の発展に大きな貢献をした。また国際会議（第 7 回アジア太平洋地域プラズマ分光分析国際会議）を主催し、国内外の一線の研究者を招聘し、研究交流を深化させるとともに、研究の意義と波及効果を広く国内外の研究者に知らせることができた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

Hideki Iwano, Tohru Danhara, Takashi Yuguchi, [Takafumi Hirata](#), Masatsugu Ogasawara (2019) Duluth Complex apatites age reference material for LA-ICP-MS based fission-track dating, Terra Nova (doi: 10.1111/ter.12393). <査読あり>

Hideki Iwano, Tohru Danhara and [Takafumi Hirata](#) (2018) Standardless fission-track ages of the IUGS age standards, Chemical Geology, 488, 87-104. <査読あり>

Kumiko Matsui, Yuri Kimura, Mitsuhiro Nagata, Hiroaki Inose, Kazuya Ikeda, Brian Beatty, Hideyuki Obayashi, [Takafumi Hirata](#), Shigeru Otoh, Tatsuya Shinmura, Sachiko Agematsu, Katsuo Sashida (2018) A long-forgotten “dinosaur” bone from a museum cabinet, uncovered to be a Japan's iconic extinct mammal, Royal Society Open Science, 5, 172441. <査読あり>

Tatsunori Yokoyama, Jun-Ichi Kimura, Takehiro Mitsuguchi, Toru Danhara, [Takafumi Hirata](#), Shuhei Sakata, Hideki Iwano, Seiji Maruyama, Qing Chang, Takashi Miyazaki, Hiroaki Murakami, Yoko Saito-Kokubu (2018) U-Pb dating of calcite using LA-ICP-MS: Instrumental setup for non-matrix-matched age dating and determination of analytical areas using elemental imaging, Geochem. J., 52, 531-540. <査読あり>

Shuhei Sakata, Shinsuke Hirakawa, Hideki Iwano, Tohru Danhara, Marcel Guillong, [Takafumi Hirata](#) (2017) A new approach for constraining the magnitude of initial disequilibrium in Quaternary zircons by coupled uranium and thorium decay series dating, Quaternary Geochronology, 38, 1 - 12. <査読あり>

Kentaro Hattori, Shuhei Sakata, Michitaka Tanaka, [Yuji Orihashi](#), [Takafumi Hirata](#) (2017) U-Pb age determination for zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry equipped with six multiple-ion counting detectors, J. Anal. Atom. Spectrom., 32, 88 - 95. <査読あり>

Hideyuki O-bayashi, Michitaka Tanaka, Kentaro Hattori, Shuhei Sakata, [Takafumi Hirata](#) (2017) In-situ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Isotope Ratio Measurement using Dual-Daly Ion Counting ICP-Mass Spectrometer, J. Anal. Atom. Spectrom., 32, 686 - 691. <査読あり>

Yohey Suzuki, Hiroki Mukai, Toyoho Ishimura, Takaomi D. Yokoyama, Shuhei Sakata, [Takafumi Hirata](#), Teruki Iwatsuki, Takashi Mizuno (2016) Formation and Geological Sequestration of Uranium Nanoparticles in Deep Granitic Aquifer, Scientific Reports, 6, 1-6. doi:10.1038/srep2270. <査読あり>

Satoki Okabayashi, Shuhei Sakata, [Takafumi Hirata](#) (2015) Isotopic Analysis of tungsten using multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometer coupled with electrothermal vaporization technique, Analytica Chimica Acta, 853, 469-476. <査読あり>

S. Machida, N. Hirano, H. Sumino, T. Hirata, S. Yoneda, Y. Kato (2015) Petit-spot geology reveals melts in upper-most asthenosphere dragged by lithosphere, Earth Planet. Sci. Lett., 426, 267-279. <査読あり>

Y. Sawaki, M. Tahata, T. Ohno, T. Komiyama, T. Hirata, S. Maruyama, J. Han, D. Shu (2014) The anomalous Ca cycle in the Ediacaran ocean: Evidence from Ca isotopes preserved in carbonates in the Three Gorges area, South China, Gondwana Research, 25, 1070-1089. <査読あり>

S. Sakata, K. Hattori, H. Iwano, T. D. Yokoyama, T. Danhara, T. Hirata (2014) Determination of U-Pb ages for young zircons using a laser ablation-ICP-mass spectrometry coupled with attenuator ion detection device, Geostandards and Geoanalytical Research, 38, 409-420. <査読あり>

〔学会発表〕(計 10 件)

Asia Pacific Workshop on Laser Ablation and Microanalysis(中国・北京、2018年10月19日)「講演課題名: Imaging Analysis of Nanoparticles using LA-ICPMS Technique」

(プレナリー講演) Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Tucson, USA、2016年1月15日)「発表課題名: In-situ isotope ratio measurements using multi-ion counting ICP-MS coupled with laser ablation sample introduction technique」

(基調講演) 6th Asia-Pacific Workshop on Laser-Ablation and Micro-Analyses (Wuhan, China、2016年12月1日)「発表課題名: Combination of MALDI and LA-ICPMS Imaging for biochemical samples」

(基調講演) Asia Pacific Winter Conference on Plasma Spectroscopy (Xiamen, China、2015年5月20-22日)「発表課題名: Coupling of Elemental Imaging and U-Pb Chronology」

(基調講演) International Symposium on Metallomics (Beijing, China、2015年9月9-12日)「発表課題名: Multiscale Elemental Imaging for Biochemical Materials」

SciX Symposium 2015 in FACSS meeting (Rhode Island, Providence, USA、2015年9月26-30日)「発表課題名: Laser ablation-ICP-mass spectrometry: sensitive, rapid and user friendly analytical technique of trace metals for both geochemical and biochemical samples」

PACIFICHEM (Pacific Chemistry Conference) (Hawaii, USA、2015年12月15-20日)「発表課題名: Coupling of multi-scale imaging and high resolution U-Pb chronology」

The 5th Asia-Pacific Workshop on Laser Ablation and Micro-analyses (Xi'an, China、2014年4月3-4日)「Future Direction laser ablation-ICPMS technique for age cytometry」

(基調講演) International symposium on Isotope Geochemistry (Daejeon Convention Center, Daejeon, Korea、2014年11月20-21日)「Imaging Cytometry using Laser Ablation-ICPMS Technique for Geochemistry and Biochemistry」

Informal Seminar on Geochemistry at KBSI (Ochang, Korea、2014年11月20日)「発表課題名: Recent progress in LA-ICPMS technique for Zircon U-Pb dating」

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等: <http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp/laboratories/hirata/saito/Home.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 折橋 裕二

ローマ字氏名: Yuji Orihashi

所属研究機関名: 弘前大学

部局名: 大学院理工学研究科

職名: 教授

研究者番号: 70313046

研究分担者氏名: 伊藤 正一

ローマ字氏名: Shoichi Itoh

所属研究機関名: 京都大学

部局名: 大学院理学研究科

職名: 准教授

研究者番号: 60397023

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、研究者個人に帰属されます。