

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18780

研究課題名（和文）U-Pb年代測定用の標準試料を自由自在に合成する：地球年代学の飛躍的発展への寄与

研究課題名（英文）Synthesizing reference materials for U-Pb dating: A contribution to development of geochronology

研究代表者

鍵 裕之（Kagi, Hiroyuki）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・教授

研究者番号：70233666

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：U-Pb年代測定法は、地球が形成された46億年前から最近10万年程度までの広い年代範囲に適用可能な年代測定法である。本研究では地球上に普遍的に存在する炭酸カルシウムに着目した。非晶質炭酸カルシウムに任意の濃度でUとPbを取り込ませ、高温下で急速に結晶成長をさせることで炭酸カルシウム（カルサイト）の結晶構造中にこれらの元素を導入できることを明らかにした。さらに希土類元素などの微量元素もUやPbと同様に取り込ませることで、さまざまな微量元素の標準試料を作成することができた。本研究で得られた成果はレーザーアブレーションICP質量分析による炭酸塩岩の年代測定に広く用可能である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、地球上に普遍的に存在する炭酸カルシウムの年代測定を広い年代範囲で、そして高い精度で実現すること寄与するだろう。炭酸カルシウムは代表的なバイオミネラルであるため、化石試料などの年代測定にもつながり、生物の進化などの研究にも大きな発展をもたらすことになるだろう。一方、今回の研究成果は、従来は取り込まれにくい元素を炭酸カルシウムの結晶構造に取り込ませることを実現したことになるので、新たな材料開発や物質合成への道を開いたとも言える。

研究成果の概要（英文）：The U-Pb dating method can be applied to a very wide age range from 4.6 billion years ago to the recent 100,000 years. In this study, we focused on calcium carbonate, which exists universally on the earth. We clarified that U and Pb can be introduced into the crystal structure of calcium carbonate (calcite) by incorporating U and Pb at arbitrary concentrations into amorphous calcium carbonate and rapidly growing the crystals under high temperature. Furthermore, by incorporating trace elements such as rare earth elements in the same way as U and Pb, it was possible to prepare standard samples of various trace elements. The results obtained in this study can be widely used for the dating of carbonate rocks by laser ablation ICP mass spectrometry.

研究分野：地球化学

キーワード：U-Pb年代測定 カルサイト 非晶質炭酸カルシウム

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。

1. 研究開始当初の背景

ウランから鉛への放射壊変を用いる U-Pb 年代測定法は、地球が形成された 46 億年前から最近 10 万年程度までのきわめて広い年代範囲に適用可能な万能的な年代測定法として広く地球惑星科学の世界で利用されている。これまでの多くの研究はウランを多く取り込み、鉛の含有量が少なく、物理化学的に安定な鉱物であるジルコン(zircon, $ZrSiO_4$)を用いて高精度な年代測定がなされてきた。しかしながら、U-Pb 年代測定法を広い地球科学的な研究対象に応用するためには、以下のような問題があった。

- ① 全ての地質学的試料にジルコンが含まれるわけではない。
- ② 個々の試料の U 濃度、Pb 濃度、Pb/U 比に対応した適切な標準試料が必要である。

本研究計画は、問題①を克服するため、地球上に普遍的に存在する炭酸塩岩(炭酸カルシウム)に着目することにした。炭酸塩岩は低緯度の浅海域を中心に広く分布し、露出面積においては全堆積岩の約 20%を占め、古海水の温度復元や化学環境の推定に広く利用されている。さらに炭酸カルシウムはバイオミネラルの代表選手であり、生命活動に直結した物質であることも特筆すべき点である。

問題②について述べる。U-Pb 年代測定を行うためには、Pb 同位体比だけでなく、U 濃度、Pb 濃度の高精度測定が必要になる。そのためには U 濃度と Pb 濃度の標準試料を測定対象の試料に近い濃度で準備する必要があるが(誤解を恐れず簡潔に述べれば、年代が古い試料ほど Pb/U 比が大きく、若い試料ほど Pb/U 比が小さくなる)、これまで実現されていない。なぜなら炭酸カルシウムに対してウランと鉛は不適合元素で、濃度を制御して標準試料を作成することは実質的に不可能であるからだ。

2. 研究の目的

本研究計画では、任意の U 濃度、Pb 濃度をもつ U-Pb 年代測定用の炭酸塩標準試料を自由自在に合成する方法を提案し、地球年代学の飛躍的發展をもたらすことを目的とする。

3. 研究の方法

上記の難題を克服するために、本研究計画では任意の濃度で U と Pb を炭酸カルシウム(カルサイト)に導入する新しい研究手法を提案する。U と Pb はカルサイトに対して不適合な元素(結晶構造に入りにくい)であるが、申請者らが最近開発した実験手法でこの困難を打開できる可能性が高い。結晶構造に規定されない非晶質炭酸カルシウム(ACC: amorphous calcium carbonate)には不純物を高い自由度で導入することができる。ACC を 400°C 程度に加熱すると数分以内で 1 ミクロン以下の微結晶からなるカルサイト多結晶体が生成する。その際に不純物として加えた元素は固体中を拡散する前に結晶構造中に導入される。イオン半径が大きくカルサイト結晶に対して不適合である Sr と Ba がこの合成方法によってカルサイトの構造中に導入可能であることが申請者らの先行研究により明らかになっている(Matsunuma et al., 2014, Crystal Growth and Design)。この方法を応用して、ACC に U と Pb を任意の濃度で取り込ませることを試みた。

4. 研究成果

レーザーアブレーション質量分析法(LA-ICP-MS)によるカルサイトの元素濃度や

同位体比を測定する上での精度は、校正に用いる標準物質の均質性に大きく左右される。そこで、我々の先行研究に従って、炭酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合した炭酸カルシウムの過飽和溶液に U, Pb, 希土類元素などを添加した非晶質炭酸カルシウム(ACC)を得た。これを室温条件で加圧、あるいは大気圧条件で 400 °C に加熱することでこれらの添加元素を含むカルサイト（方解石）の多結晶体を得た。

得られた多結晶体の写真を図 1 に示す。100 nm 程度の微結晶が集結して多結晶体を構成していることがわかる。本研究で得られた試料の X 線吸収微細構造(XANES)スペクトルを測定したところ、カルサイト中には U が U(VI)として存在しており、出発水溶液中に含まれていたウラニルイオンとは異なる局所構造を持っていることが明らかになった。本研究で得られたカルサイトによる U の取り込み効率は、先行研究で報告されている合成カルサイトと比較して有意に高かった。図 2 は LA-ICP-MS で測定したカルサイト多結晶体の U、Pb の分布を示す。カルサイト中の元素の質量分率の変動は標準偏差で 12% 2RSD 以下で、ほとんどの試料で 7%以内であった。図 3 に示すように試料中の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比は 1%未満の変動であったが、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比は元素の質量分率に応じて 3-24%の変動を示した。本研究で得られたカルサイト多結晶体を一次標準物質として使用し、天然カルサイトの標準物質 WC-1 の年代測定を行ったところ、分析上の精度が 3%未満に抑えられることが明らかになった。

本研究で行った非結晶炭酸カルシウムを経由してカルサイト結晶に不純物元素を導入する方法は、元素の質量分率を自在に制御して均質なカルサイト多結晶体を製造するために有効であることが明らかになった。本研究で得られた成果は、U-Pb 年代測定法でこれまで用いられてきた天然方解石の標準試料を代替しうるものである。

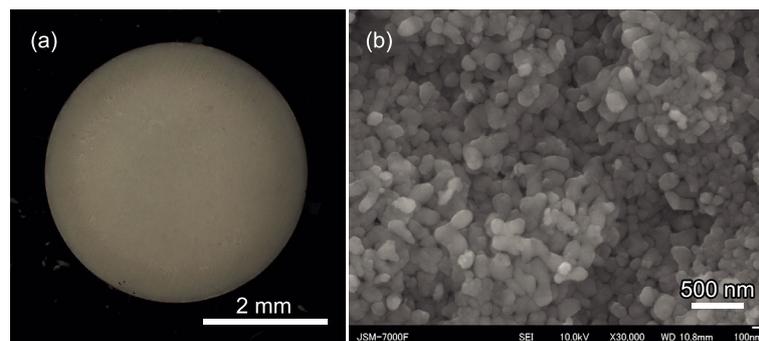


図 1 本研究で得られた微量元素を含むカルサイトの多結晶体。(a) 光学顕微鏡写真、(b) SEM 像 (Miyajima et al., 2020)

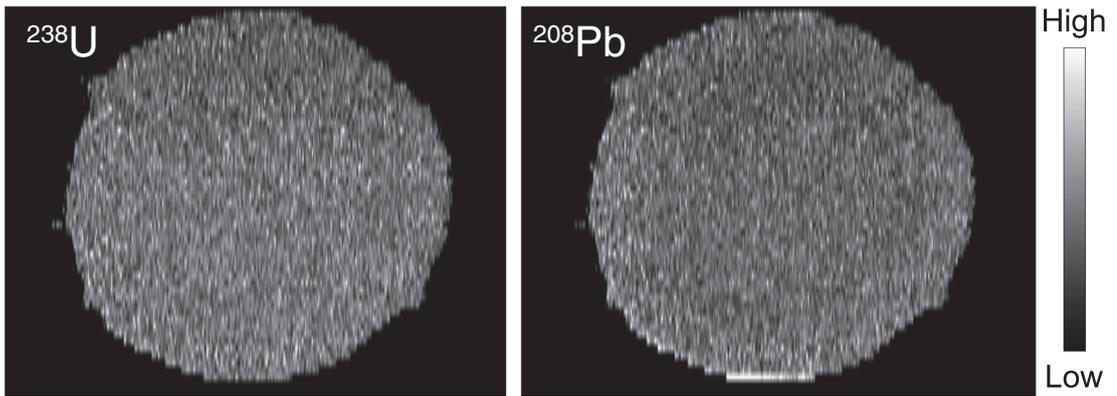


図 2 本研究で得られたカルサイト多結晶ペレットの元素(同位体)マッピング。ペレットの直径は 4 mm である。(Miyajima et al., 2020)

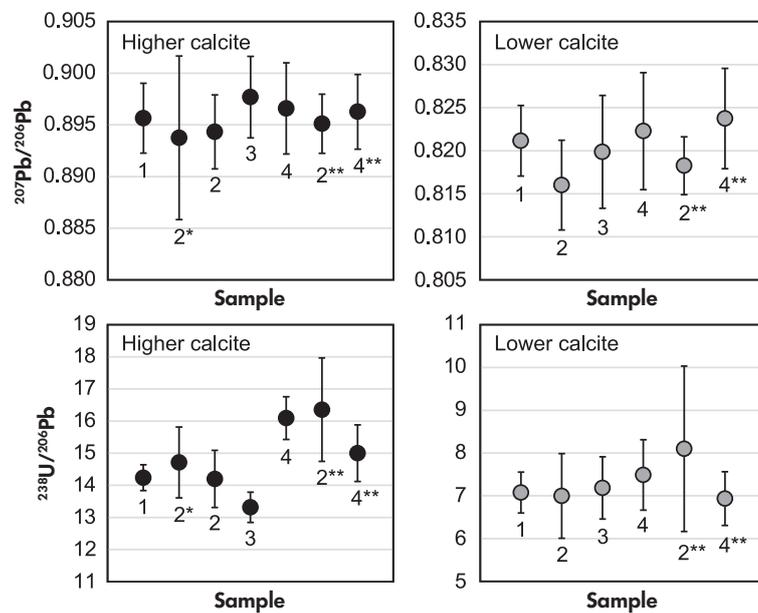


図 3 本研究で得られたカルサイトの多結晶体の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ならびに $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 同位体比。(Miyajima et al., 2020)

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 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Saito Ayaka, Kagi Hiroyuki, Marugata Shiho, Komatsu Kazuki, Enomoto Daisuke, Maruyama Koji, Kawano Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Incorporation of Incompatible Strontium and Barium Ions into Calcite (CaCO ₃) through Amorphous Calcium Carbonate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 270 ~ 270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min10030270	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 -
1. 著者名 Iizuka-Oku Riko, Gui Weibin, Komatsu Kazuki, Yagi Takehiko, Kagi Hiroyuki	4. 巻 283
2. 論文標題 High-pressure responses of alkali metal hydrogen carbonates, RbHCO ₃ and CsHCO ₃ : Findings of new phases and unique compressional behavior	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121139 ~ 121139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121139	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 Ragozin Alexey, Zedgenizov Dmitry, Shatsky Vladislav, Kuper Konstantin, Kagi Hiroyuki	4. 巻 10
2. 論文標題 Deformation Features of Super-Deep Diamonds	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 18 ~ 18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min10010018	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 -
1. 著者名 Yusuke Miyajima, Ayaka Saito, Hiroyuki Kagi, Tatsunori Yokoyama, Yoshio Takahashi and Takafumi Hirata	4. 巻 45
2. 論文標題 Incorporation of U, Pb and Rare Earth Elements in Calcite through Crystallisation from Amorphous Calcium Carbonate: Simple Preparation of Reference Materials for Microanalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geostandards and Geoanalytical Research	6. 最初と最後の頁 189-205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ggr.12367	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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 宮嶋 佑典、斉藤 綾花、鍵 裕之、横山 立憲、平田 岳史
2. 発表標題 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による局所U-Pb年代測定のための標準カルサイトの合成
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 鍵 裕之、斉藤 綾花、小松 一生、丸形 詩歩、川野 潤
2. 発表標題 カルサイト構造をもつ(Ba,Ca)CO ₃ の合成と炭酸イオンの特異な挙動
3. 学会等名 2019年度 日本地球化学会 年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyajima Y., Saito A., Kagi H., Yokoyama T., Hirata T., Roberts N. and Horstwood M.
2. 発表標題 Synthesis of U and Pb-Doped Calcite: A Novel Reference Material for in situ U-Pb Dating of Carbonates
3. 学会等名 Goldschmidt Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮嶋 佑典、斉藤 綾花、鍵 裕之、横山 立憲、平田 岳史
2. 発表標題 炭酸塩U-Pb年代測定に向けたカルサイト標準物質の合成と均質性評価
3. 学会等名 2018年度日本地球化学会 年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮嶋 佑典, 齊藤 綾花, 鍵 裕之, 横山 立憲, 平田 岳史
2. 発表標題 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による局所U, Pb年代測定のための標準カルサイトの合成
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

〔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
研究分担者	平田 岳史 (Hirata Takafumi) (10251612)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授 (12601)	
研究分担者	折橋 裕二 (Orihashi Yuji) (70313046)	弘前大学・理工学研究科・教授 (11101)	
研究分担者	宮嶋 佑典 (Miyajima Yusuke) (60826056)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・特別研究員 (12601)	

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
---------	---------