利用技術

レーザーアブレーション試料導入法を 用いた炭酸塩鉱物の局所年代測定



横山 立憲 Yokoyama Tatsunori ((国研)日本原子力研究開発機構 核燃料・バックエンド研究開発部門 東濃地科学センター 地層科学研究部 年代測定技術開発グループ)

1 はじめに

原子核崩壊による核種変化、又は放射線による損 傷を利用して岩石や化石試料の形成年代を測定する 放射年代測定は、地球惑星科学の分野において、過 去の自然事象を解明する際に広く用いられる。中で も、炭酸塩鉱物(ここでは、主にカルシウム炭酸塩 を指し、以下では「炭酸塩」と呼ぶ)は、岩種や岩 盤の形成過程に依存せずに、岩盤中に普遍的に産出 するため、古環境指標物質として利用可能であり、 その年代測定技術の開発は、近年急速に進みつつあ る。炭酸塩の年代測定は、例えば鍾乳石や蒸発岩及 び鉱石の形成年代を知るために実施されてきた¹⁴⁾。 また、岩石の割れ目を充填するように存在する炭酸 塩は、過去の地下水から沈殿して生成され、その年 代情報は地下水流動経路の変遷の解読に繋がり、過 去の断層運動の解明等にも大きく寄与すると期待さ れる。このように、炭酸塩から得られる年代学的な 情報に基づき、現在は直接確認することができない 過去の自然現象及び地質環境を推定することができ ると考えられる。

炭酸塩が地下環境において,地下水から段階的に 成長した場合,その内部には微細な累帯構造が形成 されることがある。また,炭酸塩の起源となる水の 微量元素組成が変化した場合,累帯間で微量元素組 成に違いが生じうる。したがって,年代測定を実施 する際にはマイクロメートル程度の高い空間分解能 で分析する必要がある。このような分析を実施する 場合に有効な局所分析手法の1つとして、レーザー アブレーション(LA)装置(試料導入部)と誘導結 合プラズマ(ICP)質量分析装置(質量分析部)を 組み合わせたLA-ICP質量分析法がある⁵⁻¹²⁾(図1)。

レーザーアブレーションは、固体試料(あるいは 液体試料)に高出力レーザーを照射することで、試 料を瞬時に気化あるいはエアロゾル化する手法であ る。生成された試料エアロゾルをイオン源・励起源 である ICP に導入することにより固体試料の化学 組成・同位体組成分析を行う方法が LA-ICP 質量分 析法である。LA-ICP 質量分析法では、試料の分解 処理が不要であり、湿式分析と比較して簡便かつ迅 速な元素・同位体分析が可能であるが、測定時に有 意な元素分別が起こることが知られている。この原 因としては、LA 過程(エアロゾル生成過程)、エア ロゾル輸送過程, ICP 内でのイオン化過程, 質量分 析計内でのイオンの透過効率が関係している¹³⁻¹⁵⁾。 したがって、LA-ICP 質量分析法を用いて正確な元 素分析・同位体分析を行うためには、LA 過程で生 じる元素分別を極力低減するか、あるいは適切な固 体標準試料(分析試料と同じマトリクス組成を持つ 標準試料)で校正する必要がある。現在、様々な化 学組成の固体標準試料が製造・配布されているが, 適切な標準試料が入手できない場合、上記のような 元素分別をできるだけ低減させる手法が必要となる。

本稿で紹介する研究は、炭酸塩の中でも代表的で ある方解石(CaCO₃)について、LA-ICP 質量分析 法によるウラン(U)- 鉛(Pb)年代測定を実用化する



図1 土岐地球年代学研究所に設置されている LA-ICP 質量分析装置及びその概念図

(写真) 写真左は試料中の微小な領域(<100 μm 以下)を掘削するためのレーザーアブレーション装置(Photon Machines 社製 Analyte G2), 右は誘導結合プラズマで試料をイオンの状態にし, 質量分析するための質量分析装置(Thermo Scientific 社製 Neptune-Plus)。

(概念図) He 雰囲気下の試料室内でレーザー照射によりエアロゾル化された試料は、He ガスと Ar ガスの混合ガスにより ICP 質量分析装置へと運ばれる。質量分析時の信号強度を安定させるため、エアロゾルを一定量溜める信号平滑化容器(スムージ ングチャンバー)を用いている。

ことを目的としたものであるが,この技術開発においては,年代測定結果の補正に必要な標準試料が欠如していることや,分析可能な領域の選択(U濃度の低い方解石をどのように分析するか)等に課題があった。

なお、本稿に記載する内容は、日本原子力研究開 発機構、海洋研究開発機構、東京大学、学習院大学、 (株)京都フィッション・トラックの5者間での共同 研究の成果¹⁶に基づくものである。

2 分析手法の検討

前述のとおり、分析値の校正には元素・同位体組

成が既知の標準試料が必要となる。そのため、様々 な炭酸塩(鍾乳石,石灰華,生物(貝やサンゴ等) の骨格)の標準試料としての有効性を評価してきた。 しかしながら、筆者らの評価してきた試料は、元素・ 同位体組成が不均質で、標準試料としての有効性が 確保されないものが多かった^{17,18)}。そうした中で、 米国南西部 Delaware 盆地・上部ペルム系・炭酸塩 岩脈から採取 WC-1 が標準試料候補として提唱され た(U-Pb 年代=254.4 ± 0.8 Ma)¹⁹⁾。本研究では、こ の試料を入手し、標準試料として採用した。更に、 LA-ICP 質量分析装置のイオン化部(アルゴンプラ ズマ)での酸化物の生成が分析精度の低下を引き起 こしていると推測されたため、窒素ガスをイオン化



図2 ウミツボミのイメージング分析結果

部に供給してプラズマを高温・高エネルギー化させ, 酸化物生成を抑制する手法も試みた。

方解石は、液相(水) – 炭酸塩鉱物間の分配係数か ら期待される U の含有量が少ない(数十 ppb 程度) ため、LA-ICP 質量分析では、分析領域の選択が分 析精度の向上において重要となる。そこで、年代測 定を実施する前に、主に U の濃度が高い領域を把 握することを目的として、試料中の元素や同位体の 分布情報を 2 次元的に画像化するイメージング分析 を手順として採用した。

年代測定手法の妥当性を検証するため,生息年代 が既知である炭酸塩示準化石を分析対象とし,化石 年代と比較をした。示準化石として,ペルム紀(約 2億9,900万年前~約2億5,100万年前)に絶滅し た棘皮動物(ウニ,ヒトデの仲間)のウミツボミ(米 国オクラホマ州産 Pentremites:化石年代339~ 318 Ma)を用いた。

3 イメージング分析の結果

ウミツボミのイメージング結果を図2に示す。この結果から、ウミツボミの炭酸塩質な殻の部分 (Calyx)には、トリウム(Th)がほとんど含まれていないことが分かる。また、Uの分布も明確である。 ここで、²³⁸Uは²⁰⁶Pbに²³³Thは²⁰⁸Pbに放射壊変する 核種であるため、Thをほとんど含まないウミツボ ミの²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb比は、言い換えれば(壊変により生 じた²⁰⁶Pb+初生的に含まれていた²⁰⁶Pb)/(初生的 に含まれていた²⁰⁸Pb)の比となる。したがって、試料、あるいは試料中のある領域がU-Pb系に関して 閉鎖系であった場合、²³⁸Uが高い領域は必然的に ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb比が高くなる。こうした傾向が認められ る領域(図2中の白四角で示した領域)が、U-Pb 年代測定に適した領域と判断される。

4 年代測定結果

WC-1のような既知の年代値を持つ試料を校正用 の標準試料として用いる場合,分析から得られる年 代値と既報の年代値(実際には分析値から得られる 回帰直線と既報の年代値を示す際の直線)を比較し て補正する。一方で,窒素ガスを ICP 質量分析装 置のイオン化部に供給する本手法では,WC-1の測 定により得られた年代値が補正することなく既報の 年代値と良い一致を示し,LA-ICP 質量分析下での 元素分別を抑制できていることが確認された。

この条件下で、イメージング分析により選定した ウミツボミの年代測定に適正な領域(図2中の白四 角で示した領域)について、U-Pb 同位体分析を実施 したところ、332 ± 15 Ma(1 σ)が得られ、化石年 代 339~318 Ma と良い一致を示した(図3)。

5 まとめ

炭酸塩の年代測定技術は,地球惑星科学の分野に おいて広く有用であり,発展を続けている。本研究 は,日本国内で初めて炭酸塩の局所分析に成功した 例である。本研究では窒素ガスを ICP 質量分析装 置のイオン化部に供給する手法を採用し,標準試料 を必要としない分析条件の一例を示した。しかしな がら,元素や同位体組成及び年代が既知の標準試料 の選定や開発は,炭酸塩の年代測定の精度向上のた めに,継続して実施していかなければならない。ま た,年代測定できる年代範囲(本研究は約3億年前 の試料の分析に成功)を拡大する等,高度化を図る 必要がある。

謝辞

本研究は,経済産業省資源エネルギー庁の委託事 業平成26年度~平成28年度地層処分技術調査等事 業(地質環境長期安定性評価確証技術開発)及び平 成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に関 する技術開発事業(地質環境長期安定性評価確証技 術開発)の中で実施したものです。

また、本研究は、海洋研究開発機構(木村純一博士、常青博士、宮崎隆博士)、東京大学(平田岳史

赤枠の領域は年代測定可能な領域を事前に把握するためにイメージング を実施した領域。イメージング図上の白枠で示したような²⁶Pb/²⁸Pb 比 が高い値(暖色)を示す領域が年代測定に適した領域と判断される。



図3 ウミツボミの年代測定結果(コンコーディア図)

ウミツボミのイメージング結果から確認された年代測定に適した領域(写真中白枠で表示)をLA-ICP 質量分析法で15点分析した結果, 得られる年代値3億3200万年が化石年代(3億3900万~3億1800万年)と良く一致した。図中右の写真中のピンクの丸は,分析した 点を示す。

この図において,青線で示すのが年代一致曲線(コンコーディア)。コンコーディアは一義的に決まる曲線であり,試料中に初生的な鉛 が存在せず,また,試料の生成から元素の擾乱がなく³³U-³⁵⁵Pb,³⁵²U-³⁵⁵Pb 系に関して閉鎖系が成立しているとき,分析値(赤色楕円)は この曲線上に載る。炭酸塩は初生鉛を含むことが多いため,初生鉛(コンコーディア図における y 軸切片)と放射起源鉛の混合した組 成を持つ。分析点ごとの組成差は,初生鉛と放射起源鉛の混合比の違いと解釈でき,この図において回帰直線(破線)を得ることがで きる。この回帰直線とコンコーディア曲線との交点が年代値を示す。白丸の横に赤文字で示したのはコンコーディア曲線上のその点に おける年代値(単位 Ma:100万年)。

教授),学習院大学(現東京大学地震研究所)(坂 田周平助教),(株)京都フィッション・トラック(檀 原 徹博士,岩野英樹博士,丸山誠史博士),日本原 子力研究開発機構(國分(齋藤)陽子博士,村上裕晃 博士,三ツロ丈裕博士)と共同で実施した研究です。

引用文献

- Richards, D., et al., Geochimica et Cosmochimica Acta, 62,3683-3688 (1988)
- 2) Brannon, J.C., et al., Science, 271, 491-493 (1996)
- Grandia, F., et al., Journal of Geochemical Exploration, 69, 377-380 (2000)
- Becker, M.L., et al., Earth Planet. Sci. Lett., 203, 681-689 (2002)
- 5) Gray, A. L., Analyst, 110, 551-556 (1985)
- 6)河口広司,中原武利編,プラズマイオン源質量分析 計日本分光学会測定法シリーズ28.,学会出版セン ター,228 (1995)
- Hattendorf, B., et al., Analytical Chemistry, 75, 341A-347A (2003)
- 8) Günther, D. and Hattendorf, B., TrAC Trends in Analytical

Chemistry, 24, 255-265 (2005)

- 9) 大野剛ほか,分析化学,53,631-644 (2004)
- 10) 平田岳史ほか,分析化学,53,491-501 (2004)
- Hirata, T. and Miyazaki, Z., *Analytical Chemistry*, **79**, 147-152 (2007)
- 12) 平田岳史,牧賢志,応用物理,80,935-941 (2011)
- 13) Jackson, S. E. and Günther, D., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, 205-212 (2003)
- 14) Kuhn, H. R., et al., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 22, 547-552 (2007)
- 15) Kimura, J.-I., et al., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **31**, 2305-2320 (2016)
- 16) Yokoyama, T., et al., Geochemical Journal, 52, 531-540 (2018)
- 17)日本原子力研究開発機構,平成27年度地層処分技 術調査等事業地質環境長期安定性評価確証技術開 発報告書,265p(2016)
- 18) 日本原子力研究開発機構,平成28年度地層処分技 術調査等事業地質環境長期安定性評価確証技術開 発報告書,230p(2017)
- 19) Roberts, N. M. W., et al., Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 18, 2807-2814 (2017)