

U - Pb 年 代 測 定

報 告 書

2011 年 1 月 26 日

独立行政法人 産業技術総合研究所

株式会社 京都フィッション・トラック

独立行政法人 産業技術総合研究所 殿

ご依頼いただきましたジルコンの U-Pb 年代測定試料 1 試料 (88 粒) の測定作業が完了いたしましたので、その結果をご報告いたします。

試料名	U-Pb 年代測定	データ解析
UR203	一式 (ジルコン 88 粒)	一式
合計	一式	一式

上記の測定結果に対するお問い合わせには、いつでもお答えいたしますので、遠慮なくお問い合わせください。

2011 年 1 月 26 日

(株)京都フィッション・トラック

Kyoto Fission-Track Co., Ltd.

TEL075-493-0684, fax. 075-493-0741

E-mail: kyoto-ft@ac.auone-net.jp

担当：檀原徹・岩野英樹

檀原有吾・奥野博子

目 次

1. はじめに	1
2. U-Pb 年代測定	1
2.1 U-Pb 測定法とは	1
2.2 U-Pb 測定法の原理	2
2.3 年代一致曲線（コンコーディア図）	3
2.4 ICP-MS 質量分析法	3
2.5 レーザーアブレーション試料導入法	4
2.6 測定装置と測定方法	4
2.7 測定誤差	6
3. 実験と測定結果	6
3.1 フェムト秒レーザーによる測定	6
3.2 エキシマレーザーによる測定	8
3.2.1 エキシマレーザーとフェムト秒レーザーの選択	8
3.2.2 エキシマレーザー照射による測定データ	8
3.2.3 ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代	8
3.2.4 U-Pb 年代ヒストグラム	11
4. 解析と考察	12
4.1 U-Pb 年代分布	12
4.2 FT 年代と U-Pb 年代の相関性	13
4.2.1 グループ A (FT 年代 : 250-70Ma)	13
4.2.2 グループ B (FT 年代 50-30Ma)	13
4.2.3 グループ C (FT 年代 30-10Ma)	14
4.2.4 グループ D+E (FT 年代 10-0Ma)	14
4.3 FT 年代によるグルーピングの妥当性	14
4.4 UR203 の年代	15
4.5 その他の年代解析に関する情報	16
5. まとめ	17
6. 参考文献	17
7. 巻末資料	
U-Pb 年代データ一覧表（フェムト秒レーザー）	
U-Pb 年代データ一覧表（エキシマレーザー）	
結晶写真（レーザー照射前）	
結晶写真（フェムト秒レーザー照射後）	
結晶写真（エキシマレーザー照射後）	

1. はじめに

ジルコンを対象にした放射年代測定法にはフィッション・トラック (FT) 法や U-Pb 法、(U-Th)/He 法などがある。本報告は、既報 FT 年代をもつ凝灰質砂岩からのジルコン 88 粒について U-Pb 年代測定を行った結果をまとめたものである。今回の目的は、本ジルコン試料に混在する年代グループの分類と本試料の噴出 (=形成) 年代についての再検討である。今回対象とするジルコン粒子は数 $10\ \mu\text{m}$ という非常に細かい粒子サイズで、かつ年代は最も若いもので 1 Ma と予想されることから、U-Pb 年代測定では極めて厳しい測定条件をもつ。今回の U-Pb 年代測定は国立大学法人京都大学の平田岳史教授に依頼し、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS 法) を用いた。レーザーアブレーション装置はフェムト秒レーザーとエキシマレーザーの 2 種類を駆使し、世界最先端のチャレンジングな実験が行われた。次節以下に、U-Pb 法についての概説、測定装置と測定条件、測定結果、解析結果を示す。

2. U-Pb 年代測定

2.1 U-Pb 測定法とは

原子核壊変を利用した年代測定法 (原子核時計と呼ばれる) は、試料の絶対年代を決定する重要な手段である。地球科学的試料の年代測定に広く用いられている K-Ar 法、Rb-Sr 法、Sm-Nd 法、Re-Os 法は、それぞれカリウム-40 の殻外電子捕獲 (EC)、ルビジウム-87 の β -壊変、サマリウム-147 の α 壊変、レニウム-187 の β 壊変を利用したものであり、親核種と娘核種の存在比および娘核種の同位体成長を分析することにより試料の絶対年代を決定することができる。

ウラン-鉛 (U-Pb) 法は、ウランの原子核壊変による鉛同位体成長を利用した年代測定法であるが、この年代測定法は、他の年代測定法にはないユニークな特徴をもっている。それは、同じ親元素から 2 つの違う経路をたどり同じ娘元素に壊変する、ということである。つまり、ウラン-鉛系では、天然に存在するウラン-235 (^{235}U) およびウラン-238 (^{238}U) は、それぞれ原子核壊変を繰り返し、最終的に、それぞれ鉛-207 (^{207}Pb) および鉛-206 (^{206}Pb) になる。このことから、同法では、 ^{235}U - ^{207}Pb 年代と ^{238}U - ^{206}Pb 年代の 2 つの年代を求めることができる。

この年代測定法の利点を最大限に引き出すことができる対象鉱物の 1 つがジルコンである。一般にジルコンは親核種であるウランの存在度が高いうえに、初生鉛 (放射性起源でない鉛) 存在度が非常に低く、U-Pb 法にもっとも適した試料の 1 つである。またジルコンは、普遍的に存在する鉱物でありながらそれ自体の物理的・化学的安定性も高く、地質年代を通じてウラン-鉛系列を閉鎖系に保つことから、これまで地球形成初期の地球科学的情報を引き出す目的で、

多くの研究者がジルコン U-Pb 年代測定法を利用してきた。最近では、若い年代の火成岩試料の年代測定にも用いられるようになり、同一試料から得られたジルコン FT 年代との比較検討もされるようになっている。

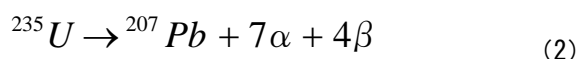
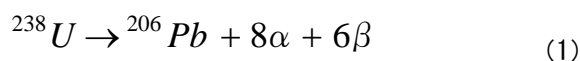
2.2 U-Pb 測定法の原理

U-Pb 法を一言で述べれば、U/Pb 検出強度比から年代値を割り出す方法とすることができる。この方法には、U と Pb の同位体の高い検出精度が要求される。自然界には U には 3 つ、Pb には 4 つの同位体が存在する。U の同位体は、 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{234}U であり、Pb には ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb が存在する。このうち、 ^{204}Pb のみが安定同位体であり放射性起源の同位体ではない。このため、 ^{204}Pb は common Pb または始原鉛ともよばれ、測定対象の鉱物に外部から混入した可能性のある Pb の同定に用いられる。これらの存在比は表 1 に示した。 ^{208}Pb については、 ^{232}Th からの壊変によるものである。

表 1. U および Pb の同位体存在比

U同位体	同位体存在比 (%)	Pb同位体	同位体存在比 (%)
^{234}U	0.0052 ± 0.0002	^{204}Pb	1.4 ± 0.1
^{235}U	0.7200 ± 0.0051	^{206}Pb	24.1 ± 0.1
^{238}U	99.2745 ± 0.00106	^{207}Pb	22.1 ± 0.1
		^{208}Pb	52.4 ± 0.1

U-Pb 年代の導出方法として、 ^{238}U は最終的に ^{206}Pb に、 ^{235}U は ^{207}Pb に壊変するため、親核種と娘核種が同じ元素で成立する 2 種類の年代測定法が可能になる (^{238}U - ^{206}Pb 法、 ^{235}U - ^{207}Pb 法)。次に壊変する系の式を示した。



ここで、式(1)、(2)のそれぞれに対応する壊変定数を λ_{238} 、 λ_{235} とすると、これらは以下のような値をもつ。

$$\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10} \text{ (yr}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10} \text{ (yr}^{-1}\text{)}$$

2.3 年代一致曲線（コンコーディア図）

測定対象鉱物において、形成時に U に富み、Pb をほとんど含まない試料では、試料中の Pb は放射性起源同位体と見なすことができる。放射性起源の同位体に {} をつけて表すと、次のような関係が示される。

$$\frac{\{^{206}\text{Pb}\}}{^{238}\text{U}} = [\exp(\lambda_{238}t) - 1] \quad (3)$$

$$\frac{\{^{207}\text{Pb}\}}{^{235}\text{U}} = [\exp(\lambda_{235}t) - 1] \quad (4)$$

よって、ここから得られる t の値はそれぞれ次のようになる。

$$t = \frac{1}{\lambda_{238}} \times \ln\left[\frac{(^{206}\text{Pb})}{^{238}\text{U}} + 1\right] \quad (5)$$

$$t = \frac{1}{\lambda_{235}} \times \ln\left[\frac{(^{207}\text{Pb})}{^{235}\text{U}} + 1\right] \quad (6)$$

これらのことから以下の式によって年代値 t [Ma] が導かれる。

$$t = \frac{10^4}{1.55125} \times \ln\left[\frac{(^{206}\text{Pb})}{^{238}\text{U}} + 1\right] \quad (7)$$

$$t = \frac{10^4}{9.8485} \times \ln\left[\frac{(^{207}\text{Pb})}{^{235}\text{U}} + 1\right] \quad (8)$$

計算によって導出される年代値において、100 [Ma] よりも若い年代値をもつ試料の場合では、同位体存在度の大きい ^{238}U - ^{206}Pb 法のほうが感度が高く、信頼性の高い値が得られている。

2.4 ICP-MS 質量分析法

結合誘導プラズマ質量分析法 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) の進歩は元素分析の高感度化、分析空間分解能の向上、分析の迅速化の全てに多大な貢献を果たした。質量分析計では分析元素あるいは分子をイオン化し、電場あるいは磁場を用いて分析対象とするイオンまたは分子を重さごとに分離する。分析元素イオンを”数える”ことができるため、他の分析法に比べ非常に高い検出感度が得られる。さらにプラズマイオン源では周期律表の殆どの元素に対して 90%以上の高いイオン化効率が得られるため高感度・多元素同時分析法が実現できる。さらに高温アルゴンプラズマの特長はイオン源が大気圧であるため、様々

な試料導入法が適用可能である。様々な試料導入法のひとつに、レーザーアブレーション試料導入法がある（後述）。

2.5 レーザーアブレーション試料導入法

レーザーアブレーション試料導入法（Laser Ablation Technique、以下 LA 法と略記）では、レーザー光を集束して固体試料の一部を加熱し、気化あるいはエアロゾル化した試料をプラズマイオン源（ICP）に導入する。固体試料を分解処理することなく迅速な化学組成分析が可能であり、さらにレーザー光を絞り込むことにより固体試料の局所部分の化学・同位体組成分析も可能である。照射するのがレーザー光であることから、試料の研磨処理や伝導性膜をコーティングする必要がなく、また試料を真空容器内にセットする必要がないため、試料交換も簡便であり、迅速かつ高感度な元素分析が可能である。試料前処理が最小限であることから、ICP 質量分析計の最大の特徴である「分析の迅速性」を最大限に引き出すことができる試料導入法の一つである。

京都大学平田研究グループでは、地質試料・固体鉱物試料中の微量元素分析を目的に、これまでレーザーアブレーション試料導入法の開発を続け、2007 年にフェムト秒レーザーを応用した次世代レーザーアブレーション法の実用化に成功した。従来より導入されている波長 193nm のエキシマレーザーと組み合わせて、多様な試料に対応し、これまで分析が困難であった試料から正確な地球化学データを引き出すことが可能となった。

2.6 測定装置と測定方法

U-Pb 年代測定は、京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻関連地球科学の平田岳史研究室の所有する LA-ICP-MS 装置（二重収束型 ICPMS：Nu Instruments 製 Nu AttoM）を用いて行った。実験システムの概要を表 2、3 に示す。レーザーアブレーションとして、フェムト秒レーザーおよびエキシマレーザーを使用し、アブレーションガスを He ガスの雰囲気を実施し、その He ガス流を Ar ガス流に混合させ、ICP-MS 装置に導入させた。レーザー照射径はフェムト秒レーザーで 20 μ m、エキシマレーザーで 10 μ m である。U-Pb 年代として、 ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代を求め、ジルコンの標準試料による補正には 91500 スタンダードを用いた。測定した元素およびその同位体は、 ^{202}Hg 、 ^{204}Pb (^{204}Hg)、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{232}Th 、 ^{235}U 、 ^{238}U である。 ^{202}Hg と ^{204}Pb は common Pb (^{204}Pb) の汚染を見積もりとその補正に用いる。

U-Pb 年代測定に供したジルコンは、FT 年代測定を行った同一マウント・同一ジルコンであり、

表2. フェムト秒レーザーでのアブレーションにおけるICPMSとフェムト秒レーザーの測定条件

Laser ablation (LA)	
Instrument	Cyber Laser Co., IFRIT
Laser type	Femto second Laser (Ti:S THG 260nm)
LA Power	90%
Crater size	20 μm
Repetition rate	2 Hz
Ablation time	10 sec/spot
Number of Zircon Grain	88
ICPMS	
Instrument	Nu Instruments AttoM
Ar gas flow rate cool	13.0 (L / min)
Auxiliary	0.9 (L / min)
Nebulizer	0.0 (L / min)
He gas flow rate	1.0 (L / min)
N2 gas flow rate	0.0 (L / min)
Scanning mode	Linked Scan
Dwell time	1000 μs
Monitor isotope	²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U
Standard	Nancy 91500 (zircon)

表3. エキシマレーザーでのアブレーションにおけるICPMSとエキシマレーザーの測定条件

Laser ablation (LA)	
Instrument	New Wave Research, NWR193
Laser type	ArF excimer laser (= 193nm)
LA Power	40%
Crater size	10 μm
Repetition rate	15 Hz
Ablation time	10 sec/spot
Number of Zircon Grain	88
ICPMS	
Instrument	Nu Instruments AttoM
Ar gas flow rate cool	13.0 (L / min)
Auxiliary	0.9 (L / min)
Nebulizer	0.0 (L / min)
He gas flow rate	1.0 (L / min)
N2 gas flow rate	0.0 (L / min)
Scanning mode	Linked Scan
Dwell time	1000 μs
Monitor isotope	²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U
Standard	Nancy 91500 (zircon)

PFA テフロンシートに結晶外部面を露出させた状態で埋め込まれている（巻末ジルコン写真参照）。この場合、ジルコンのトラックエッチングによる common Pb の混入が U-Pb 年代に影響を与える可能性がある。そこでエキシマレーザーでのデータ取得の際には、一度レーザーで短時間照射することによって試料表面をきれいにし (one-shot cleaning)、その後、本測定を行った。

2.7 測定誤差

U-Pb 年代測定での年代誤差は、年代較正に使用するスタンダード (91500 ジルコン) の ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{235}U , ^{238}U のカウントにまつわる誤差と未知試料の測定値 (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{235}U , ^{238}U) がある。京都大学では、未知試料の測定前後に測るスタンダードジルコンの同位体比測定値の平均 (m_{std}) と相対標準誤差, SE_{std}) から測定誤差を算出している：

$$Error (1\sigma) = t \times \sqrt{\left(\frac{SE_{std}}{m_{std}}\right)^2} \quad (10)$$

しかし、年代誤差算出法として、上述のスタンダードの測定誤差に加え、未知試料のカウント数にまつわる計数誤差伝播が一般的と考えられる。 N_{238} , N_{206} は ^{238}U , ^{206}Pb のカウント数を表す：

$$Error (1\sigma) = t \times \sqrt{\frac{1}{N_{238}} + \frac{1}{N_{206}} + \left(\frac{SE_{std}}{m_{std}}\right)^2} \quad (11)$$

後述するように、2つの測定値 (^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代) のうち前者のみを今回議論に用いるが、測定精度の高い ^{238}U - ^{206}Pb 年代では (10) 式と (11) 式で算出される誤差に大きな差がでないため、以下では (10) 式で求めた誤差を用いる。

3. 実験と測定結果

3.1 フェムト秒レーザーによる測定

今回の分析に向けて、フェムト秒レーザーを用いた第四紀ジルコン U-Pb 年代測定を予察的に試行していたこともあり、まずフェムト秒レーザーによる実験を優先した。20 μm 径のレーザー照射を行い、88 粒子すべてから U-Pb データを得た。U-Pb データ一覧表 (付録第 1 表) およ

びレーザー照射後の結晶写真を巻末に示す。しかし、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比から得られるコンコーディアプロット (図 1) を見ると、大部分のデータがコンコーディア曲線から外れている。 ^{204}Pb のカウント数が非常に多く (付録第 1 表)、common Pb の汚染を強く受けていると判断された。

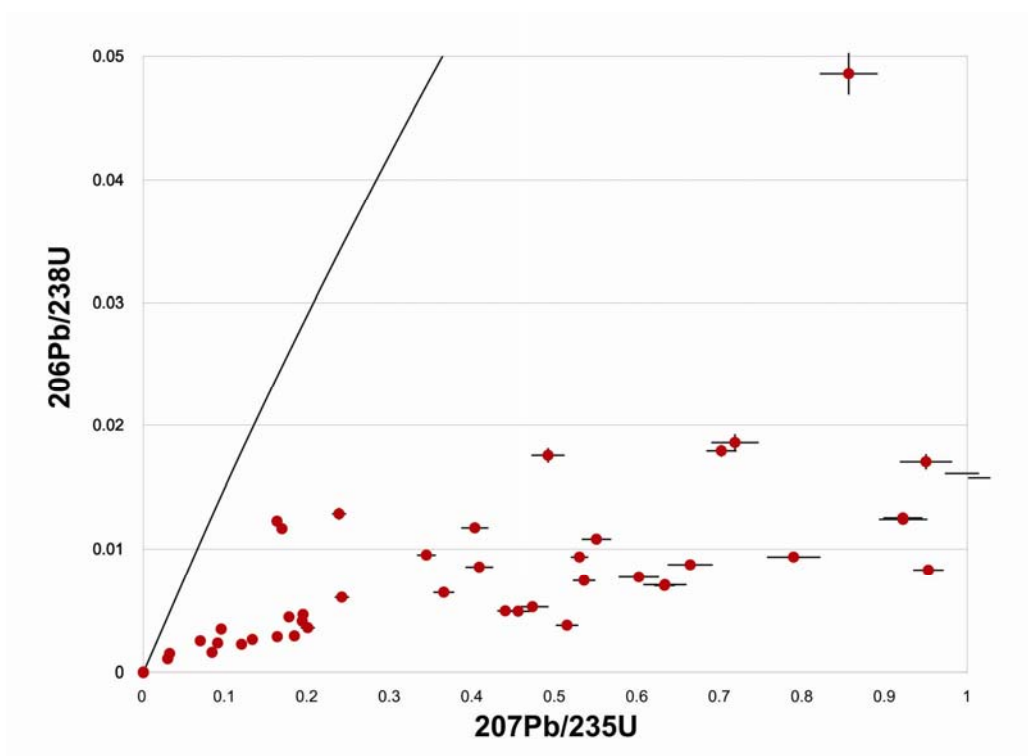


図 1. フェムト秒レーザー照射で得られた UR203 ジルコンのコンコーディアプロット.

common Pb 汚染の原因を追究した結果、フェムト秒レーザー照射の衝撃が強すぎたため、結晶が割れたことにより、結晶の裏側のテフロンマウントとの境界に残っていたアルカリエッチャント (KOH+NaOH) 中の common Pb が検出されていたと判明した。若い年代試料を正確に測定するため、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb のカウント数をできるだけ増やそうとレーザーパワーを上げすぎたことがジルコン結晶の割れを生じさせる結果となった。

放射壊変起源の ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 量は極めて少なく、その上に多量の common Pb が汚染していることで、正確な年代補正は不可能と判断した。よってフェムト秒レーザーで取得した U-Pb データは一切採用しないことにした。

3.2 エキシマレーザーによる測定

3.2.1 エキシマレーザーとフェムト秒レーザーの選択

フェムト秒レーザー照射による年代測定が不調に終わったことから、再測定を試みた。方針として、(1) フェムト秒レーザーのパワーを抑え、ジルコン結晶が割れない条件を見つける、(2) 照射ビーム径を調整しやすいエキシマレーザーを用い、 $10\ \mu\text{m}$ 径に絞った領域で結晶を割らずに年代算出に必要な ^{206}Pb および ^{207}Pb カウント数が得られる掘削深度条件を見つける、を検討した。巻末の写真を見ても分かるように、フェムト秒レーザー照射後のジルコン結晶は照射スポットおよびひび割れによって傷みが激しく、再測定できる領域が狭いという制約があった。

検討の結果、エキシマレーザーを採用し、照射条件は照射径を $10\ \mu\text{m}$ 、照射深度を約 $20\ \mu\text{m}$ とした。レーザー照射前とフェムト秒レーザー/エキシマレーザー照射後のジルコンの写真を図 2 に例示する。フェムト秒レーザーの照射孔は結晶の割れを伴って非円形であるのに対し、エキシマレーザーでは約 $8\text{--}9\ \mu\text{m}$ 径の円形スポットが作られていた。

3.2.2 エキシマレーザー照射による測定データ

細粒なため再照射できないものと、再照射したが安定したデータが得られなかったものを除き、最終的にエキシマレーザー照射で U-Pb 年代測定ができたのは 88 粒子中 59 粒子であった。U-Pb データ一覧表(付録第 2 表)およびレーザー照射後の結晶写真を巻末に載せた。放射性起源同位体の ^{206}Pb のカウント数は数 100cps 以上、 ^{207}Pb は数 10cps 以上得られている。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比から得られるコンコーディアプロット(図 3)を見ると、10 粒子のデータが大きくコンコーディア曲線から外れているが、そのほかは概ね曲線上にあり、フェムト秒レーザーのデータより信頼性が高いと判断される。

コンコーディア曲線から大きく外れる 10 粒子データは大きな $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比をもち、これは common Pb の影響を受けているか、あるいは少ない ^{207}Pb カウント数のゆらぎと考えられる。common Pb の有意な影響を受けている場合は補正を行うが、測定した 59 粒子すべて、ガスブランク(何も試料を分析していない時の測定値)のゆらぎを超えるものがないことを確認した。したがって common Pb の補正は行っていない。

3.2.3 ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代

U-Pb 年代測定では ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代の 2 つが得られる利点がある。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比と $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比がコンコーディア曲線上に載る、すなわち両年代が一致することで正確さが保

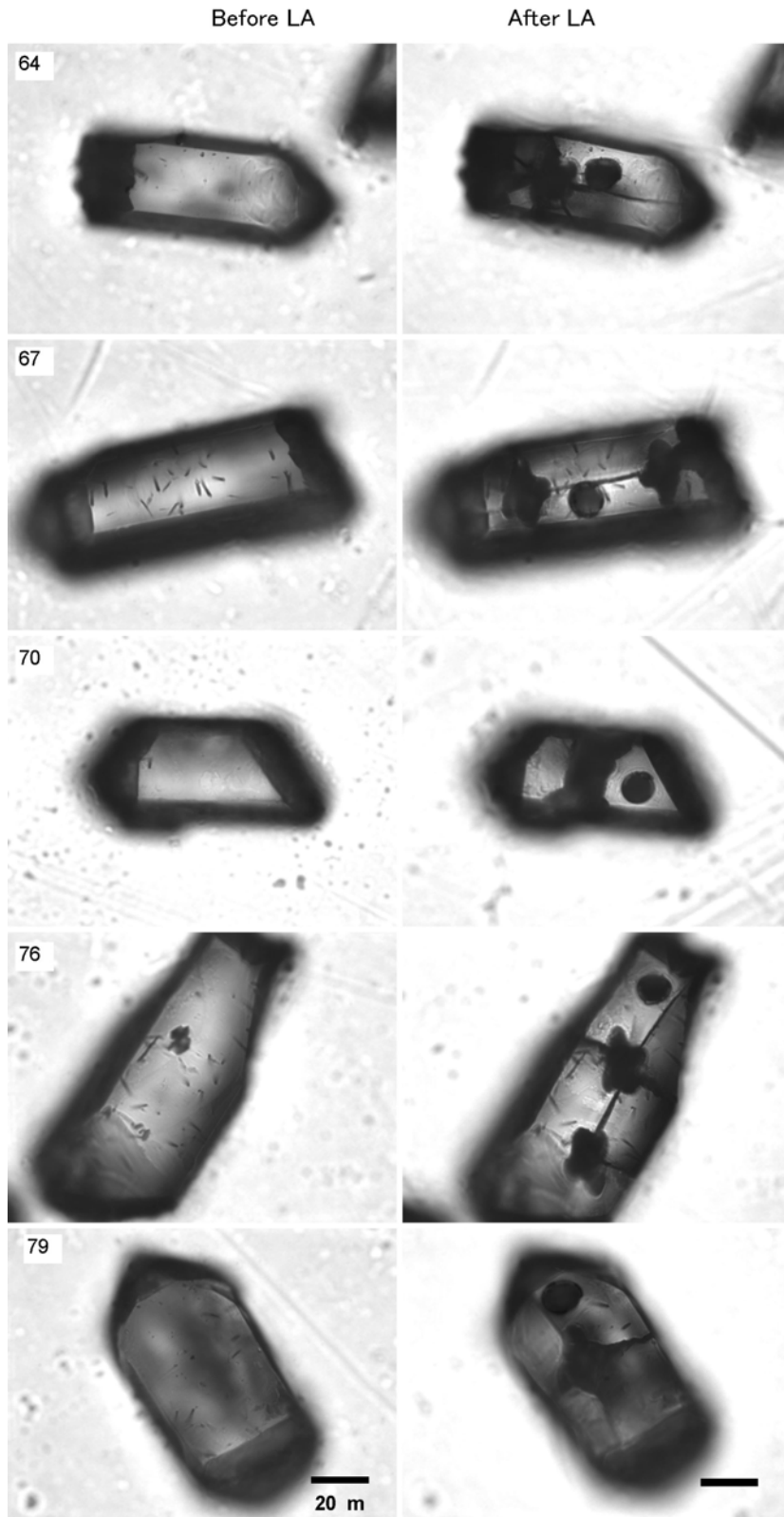


図 2. フェムト秒レーザーおよびエキシマレーザー照射孔.

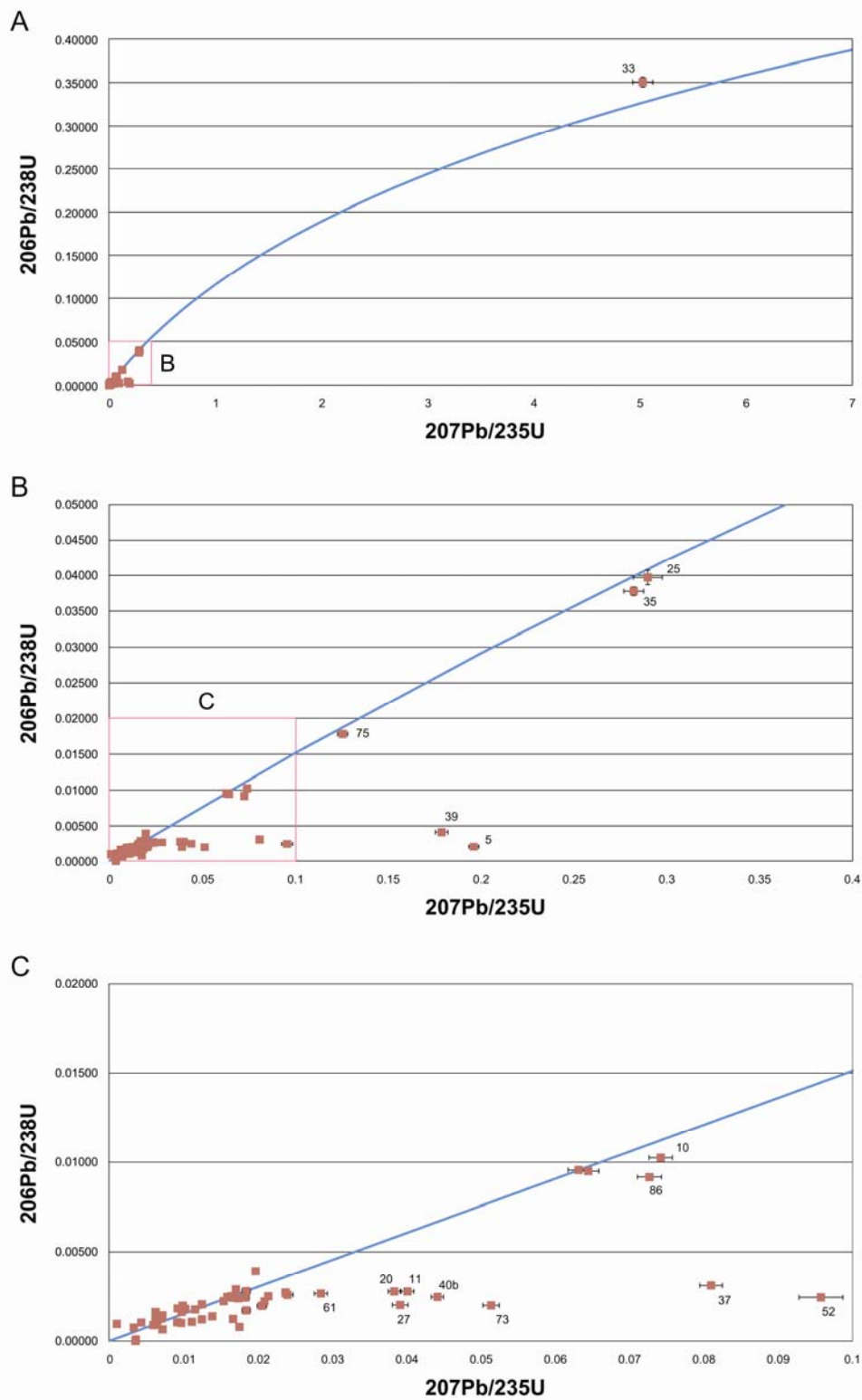


図3. エキシマレーザー照射で得られた UR203 ジルコン 59 粒のコンコーディアプロット.
B、C はそれぞれ A,B の一部を拡大している。

証される。しかし、今回は以下の理由から

^{238}U - ^{206}Pb 年代のみを採用する。

(1) 測定データの大部分がコンコーディア曲線に載る

(2) コンコーディアから外れるものも、 ^{207}Pb のゆらぎと説明できる。

(3) 同位体存在度の大きい ^{238}U - ^{206}Pb 年代のほうが高精度年代値である。

(4) 比較的若い試料であり、変質による Pb ロス(ディスコーディア)を考慮する必要がない。

ここで、以下の議論で用いる 59 粒子の ^{238}U - ^{206}Pb 年代と FT 年代一覧表を表 4 にまとめた。また、以下本文中では ^{238}U - ^{206}Pb 年代を U-Pb 年代と略記する。

3.2.4 U-Pb 粒子年代ヒストグラム

59 粒子データの U-Pb 年代粒子ヒストグラムを図 4a に示す。古いほうから、1937Ma (1 粒)、約 250Ma (2 粒)、114Ma (1 粒)、60-70Ma (4 粒)、残る 51 粒が 30Ma より若いという結果であった。図 4b は 30Ma より若い U-Pb 年代をもつ 51 粒子についての年代ヒストグラムである。粒子年代ピークは若い方から、0-1Ma, 4-10Ma, 10-14Ma, 14-20Ma, 26-27Ma の 5 つが認められる。

表 4. FT 年代と U-Pb 年代をもつ 59 粒子の年代一覧

Grain No.	FT age group (A~E)	FT age		U-Pb age	
		FT age (Ma)	Error (1σ)	^{238}U - ^{206}Pb age (Ma)	Error (2σ)
3	D	5.38	± 2.31	11.82	± 0.12
4	D	4.65	± 4.86	5.04	± 0.05
5	B	29.16	± 18.28	13.23	± 0.13
6	D	5.68	± 5.99	10.03	± 0.10
10	C	18.73	± 6.61	65.74	± 1.32
11	E	2.92	± 2.12	17.82	± 0.36
12	E	1.14	± 1.15	4.21	± 0.08
16	D	4.65	± 4.86	17.49	± 0.35
17	D	3.93	± 2.89	11.75	± 0.24
18	B	50.94	± 17.50	15.86	± 0.32
19	E	2.43	± 2.49	6.63	± 0.13
20	D	8.29	± 3.65	17.82	± 0.36
22	D	5.90	± 2.08	7.94	± 0.20
23	E	0.00	\pm	0.03	± 0.00
24	C	9.58	± 6.03	18.57	± 0.47
25	B	50.94	± 15.05	251.03	± 6.52
26	D	3.07	± 1.82	0.58	± 0.01
27	B	50.94	± 41.60	12.96	± 0.33
28	C	17.03	± 13.90	4.86	± 0.12
29	D	4.99	± 2.61	15.61	± 0.40
30	E	0.00	\pm	8.86	± 0.23
31	D	4.87	± 3.60	6.76	± 0.17
32	C	22.69	± 9.65	16.11	± 0.26
33	D	3.65	± 3.78	1936.95	± 36.40
34	B	42.48	± 18.21	11.52	± 0.19
35	A	250.70	± 112.25	239.02	± 3.93
36	D	6.39	± 6.78	7.83	± 0.13
37	C	10.22	± 11.20	19.95	± 0.32
38	C	12.49	± 4.21	12.68	± 0.21
39	C	27.84	± 14.14	26.58	± 0.43
40	D	9.29	± 7.14	15.84	± 0.26
42	D	7.16	± 2.89	7.78	± 0.11
49	C	10.48	± 4.07	12.64	± 0.40
50	C	13.44	± 6.76	17.9	± 0.56
52	C	12.46	± 4.40	15.7	± 0.49
53	D	6.55	± 3.12	15.6	± 0.49
54	E	1.38	± 1.40	11.4	± 0.36
55	D	7.42	± 1.51	6.5	± 0.20
56	D	5.11	± 3.79	16.6	± 0.52
59	D	4.26	± 4.44	16.1	± 0.50
60	C	11.05	± 4.31	11.0	± 0.34
61	E	0.00	\pm	17.1	± 0.53
62	C	11.79	± 5.35	14.2	± 0.18
63	C	25.52	± 22.11	15.4	± 0.19
64	E	0.00	\pm	14.3	± 0.18
67	C	16.32	± 3.92	6.9	± 0.09
70	E	1.89	± 1.93	5.9	± 0.07
71	C	14.60	± 4.43	13.18	± 0.17
72	C	12.17	± 6.06	10.5	± 0.13
73	C	17.03	± 3.60	12.8	± 0.16
75	A	98.13	± 22.15	113.8	± 1.45
76	D	4.54	± 1.68	8.1	± 0.15
77	D	4.09	± 3.01	15.6	± 0.29
78	D	8.76	± 3.87	61.4	± 1.16
79	C	10.52	± 4.37	9.2	± 0.17
80	A	76.26	± 16.04	60.9	± 1.15
81	D	7.57	± 4.06	5.8	± 0.11
82	D	7.43	± 2.82	6.2	± 0.12
86	D	3.86	± 2.00	58.8	± 1.11

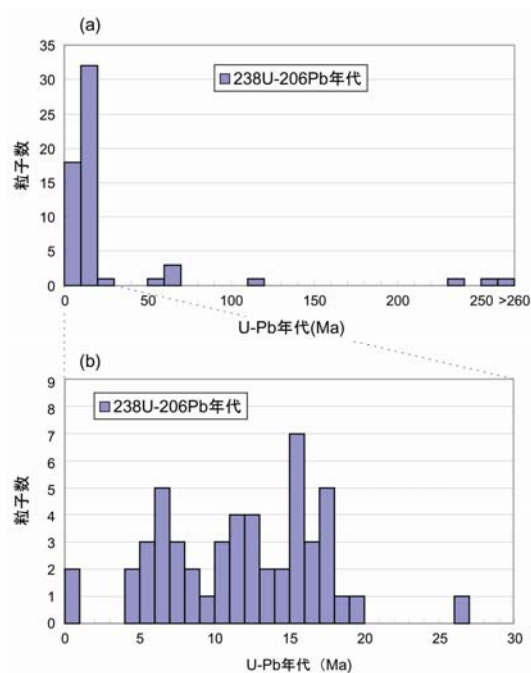


図 4. UR203 試料のジルコン U-Pb 粒子年代ヒストグラム

4. 解析と考察

4.1 U-Pb 粒子年代分布

今回の目的は、本試料（凝灰質砂岩）の形成年代を求めることを第一としている。岩質から、そして FT 年代測定結果からも、本試料には年代の異なる結晶群が混在していることがわかっている。そのような状況で、区別が難しかった最も若い年代グループを高精度 U-Pb 年代で区別できるのがもっとも望ましい結果といえる。

さて、U-Pb 粒子年代分布をみると、第四紀を示す粒子が 2 粒 (No. 23: $0.03 \pm 0.00\text{Ma}$, No. 26: $0.58 \pm 0.01\text{Ma}$) 確認された (表 4、図 4)。No. 23 粒子の ^{206}Pb 総カウント数は「2」と非常に少ないことから、測定結果は誤差以上に大きく揺らぐ可能性がある。一方、No. 26 粒子の ^{206}Pb 総カウント数は「165」と比較的大きいことから、測定値は比較的信頼性が高いと考えられる。

この 2 つのジルコン結晶の結晶形には、同じ特徴を共有するようには見えないが、少なくとも本凝灰質砂岩には第四紀を示すジルコンが微量含まれることが明らかになった。もう 1 つの年代制約として、もっとも若い外来結晶が 4 Ma であることから、本凝灰質砂岩試料の堆積時期は 4 Ma より若いことが示唆される。

4.2 FT 年代と U-Pb 年代の相関性

本凝灰質砂岩試料に混在する複数のジルコングループを識別するため、同一粒子から得られた FT 年代と U-Pb 年代の相関性を検討した。ここで、FT 年代順に並べ替えたデータ一覧表を表 5 に示す。

既報の FT 年代測定分析で、本試料の FT 粒子年代は A(250-70Ma), B(50-30Ma), C(30-10Ma), D(10-3Ma), E(<3Ma) の 5 つのグループに分けられた。以下に各グループの FT、U-Pb 年代の相関性について述べる。

4.2.1 グループ A (FT 年代 : 250-70Ma)

図 5 a にグループ A に分類される 3 粒子の年代プロットを示す。FT、U-Pb 両粒子年代は誤差範囲内で互いに一致する。

4.2.2 グループ B (FT 年代 50-30Ma)

図 5 b にグループ B に分類される 5 粒子の年代プロットを示す。ただし、No. 25 (FT 年代 50.94Ma、U-Pb 年代 251Ma) は図の範囲外にあり示されていない。このグループの FT と U-Pb の各粒子年代は互いに誤差範囲内で一致せず、5 粒子中 4 粒子は FT 年代 > U-Pb 年代の傾向がある。FT 年代測定に結晶外部面を用いる場合、年代に関係しない外部効果の影響を受けることで見かけ上古く測られることがあり、その可能性が示唆される。No. 25 の年代は FT 年代 < U-Pb 年代で、FT 年代が熱アニーリングを受けて

若返っていると解釈される。

表 5. FT 年代と U-Pb 年代をもつ 59 粒子の年代一覧 (FT 年代グループ別)

Grain No.	FT age group (A~E)	FT age		U-Pb age	
		FT age (Ma)	Error (1 σ)	²³⁸ U- ²⁰⁶ Pb age (Ma)	Error (2 σ)
35	A	250.70	± 112.25	239.02	± 3.93
75	A	98.13	± 22.15	113.8	± 1.45
80	A	76.26	± 16.04	60.9	± 1.15
18	B	50.94	± 17.50	15.86	± 0.32
25	B	50.94	± 15.05	251.03	± 6.52
27	B	50.94	± 41.60	12.96	± 0.33
34	B	42.48	± 18.21	11.52	± 0.19
5	B	29.16	± 18.28	13.23	± 0.13
39	C	27.84	± 14.14	26.58	± 0.43
63	C	25.52	± 22.11	15.4	± 0.19
32	C	22.69	± 9.65	16.11	± 0.26
10	C	18.73	± 6.61	65.74	± 1.32
28	C	17.03	± 13.90	4.86	± 0.12
73	C	17.03	± 3.60	12.8	± 0.16
67	C	16.32	± 3.92	6.9	± 0.09
71	C	14.60	± 4.43	13.18	± 0.17
50	C	13.44	± 6.76	17.9	± 0.56
38	C	12.49	± 4.21	12.68	± 0.21
52	C	12.46	± 4.40	15.7	± 0.49
72	C	12.17	± 6.06	10.5	± 0.13
62	C	11.79	± 5.35	14.2	± 0.18
60	C	11.05	± 4.31	11.0	± 0.34
79	C	10.52	± 4.37	9.2	± 0.17
49	C	10.48	± 4.07	12.64	± 0.40
37	C	10.22	± 11.20	19.95	± 0.32
24	C	9.58	± 6.03	18.57	± 0.47
40	D	9.29	± 7.14	15.84	± 0.26
78	D	8.76	± 3.87	61.4	± 1.16
20	D	8.29	± 3.65	17.82	± 0.36
81	D	7.57	± 4.06	5.8	± 0.11
82	D	7.43	± 2.82	6.2	± 0.12
55	D	7.42	± 1.51	6.5	± 0.20
42	D	7.16	± 2.89	7.78	± 0.11
53	D	6.55	± 3.12	15.6	± 0.49
36	D	6.39	± 6.78	7.83	± 0.13
22	D	5.90	± 2.08	7.94	± 0.20
6	D	5.68	± 5.99	10.03	± 0.10
3	D	5.38	± 2.31	11.82	± 0.12
56	D	5.11	± 3.79	16.6	± 0.52
29	D	4.99	± 2.61	15.61	± 0.40
31	D	4.87	± 3.60	6.76	± 0.17
4	D	4.65	± 4.86	5.04	± 0.05
16	D	4.65	± 4.86	17.49	± 0.35
76	D	4.54	± 1.68	8.1	± 0.15
59	D	4.26	± 4.44	16.1	± 0.50
77	D	4.09	± 3.01	15.6	± 0.29
17	D	3.93	± 2.89	11.75	± 0.24
86	D	3.86	± 2.00	58.8	± 1.11
33	D	3.65	± 3.78	1936.95	± 36.40
26	D	3.07	± 1.82	0.58	± 0.01
11	E	2.92	± 2.12	17.82	± 0.36
19	E	2.43	± 2.49	6.63	± 0.13
70	E	1.89	± 1.93	5.9	± 0.07
54	E	1.38	± 1.40	11.4	± 0.36
12	E	1.14	± 1.15	4.21	± 0.08
23	E	0.00	±	0.03	± 0.00
30	E	0.00	±	8.86	± 0.23
61	E	0.00	±	17.1	± 0.53
64	E	0.00	±	14.3	± 0.18

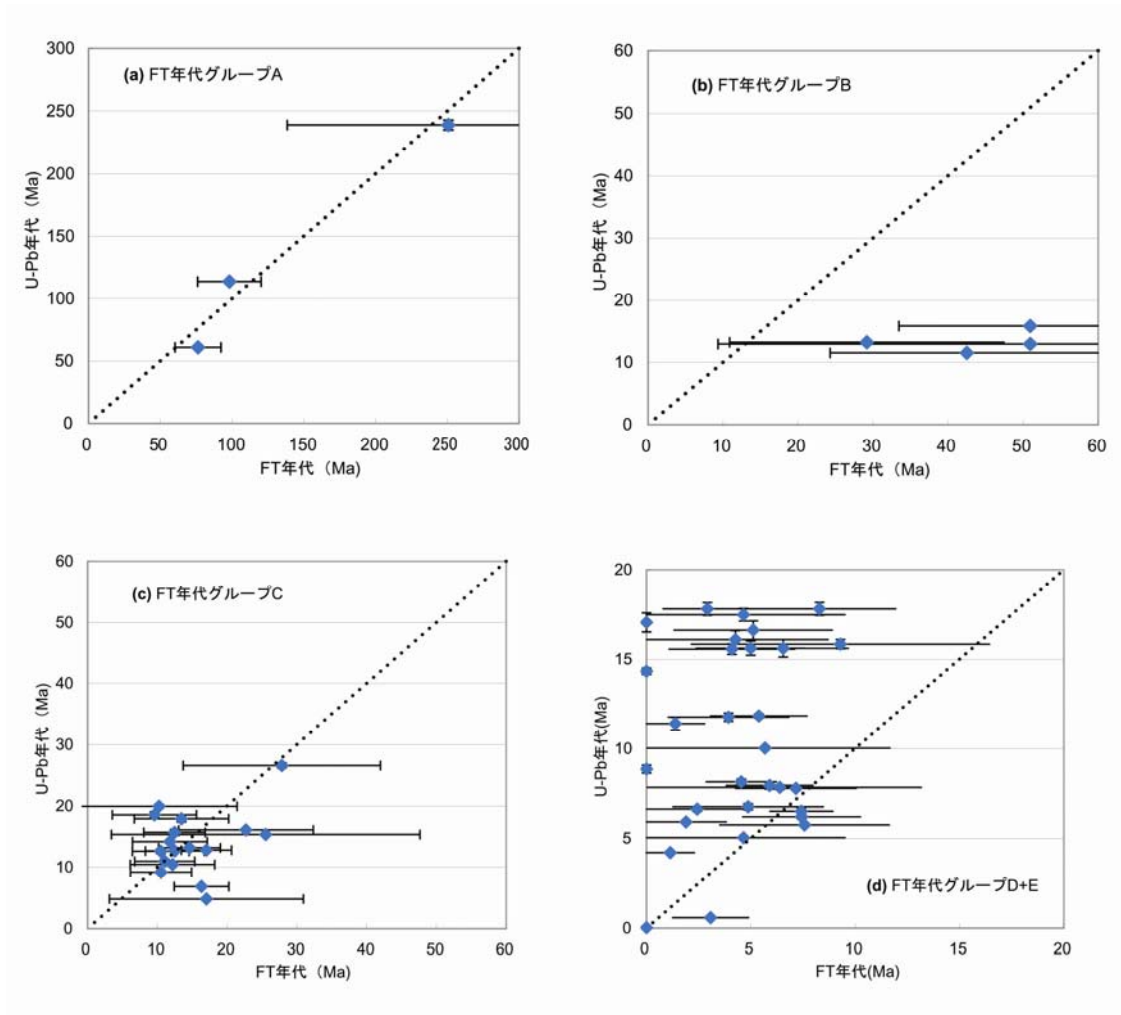


図 5. FT 年代と U-Pb 年代の相関 (FT 年代グループ別)

4.2.3 グループ C (FT 年代 30-10Ma)

図 5 c にグループ C に分類される 18 粒子の粒子年代プロットを示す。FT 年代と U-Pb 年代には相関が認められる。

4.2.4 グループ D+E (FT 年代 10-0Ma)

図 5 d にグループ D と E に分類される 33 粒子の粒子年代プロットを示す。FT および U-Pb 粒子年代は相関から外れるものが多く、しかも FT 年代 < U-Pb 年代となる傾向をもつ。この結果から FT 年代が熱アニーリングを受けて若返っていると解釈される。

4.3 FT 年代によるグルーピングの妥当性

FT 年代グループ A、(B,) C に分類された 10Ma より古いジルコン結晶は、おおよそ FT 年代

=U-Pb 年代となり、年代によるジルコンの識別が妥当に行われていると判断される。10Ma より古い粒子のほとんどは、形成年代を保持した碎屑ジルコンと結論付けられる。

一方、10Ma より若い FT 年代をもつ粒子は、FT 年代 \leq U-Pb 年代という傾向を示し、熱を受けて若返りを経験した結晶と考えられ、すなわち外来結晶とみなされる。既報の FT 年代測定分析では、グループ D (10-3Ma) と E (<3Ma) を区別する解釈を提示したが、どちらも外来結晶とみなされたことから、グループ E のみを最も若い年代グループ (=本質結晶) とする妥当性はなくなったと結論付けられる。

4.4 UR203 の年代

以上の検討から、本凝灰質砂岩に含まれるジルコンのほぼすべては外来結晶で構成されており、年代測定に適さない試料であることが明らかになった。では FT 年代グループ E (1.2 \pm 0.4Ma) の FT 年代は何を示すと考えればよいであろうか？これらは少なくとも熱アニーリングを受けた粒子群ではあるが、UR203 (凝灰岩) の噴出時に熱影響を受けたものかどうか、さらに FT 年代が完全にリセットされたかどうかは検討できていない。またそれらの結晶は今回の ICPMS による測定で破壊されたため、FT 長測定等の検証の可能性が失われてしまった。そのためみかけの年代として扱わざるを得ない。

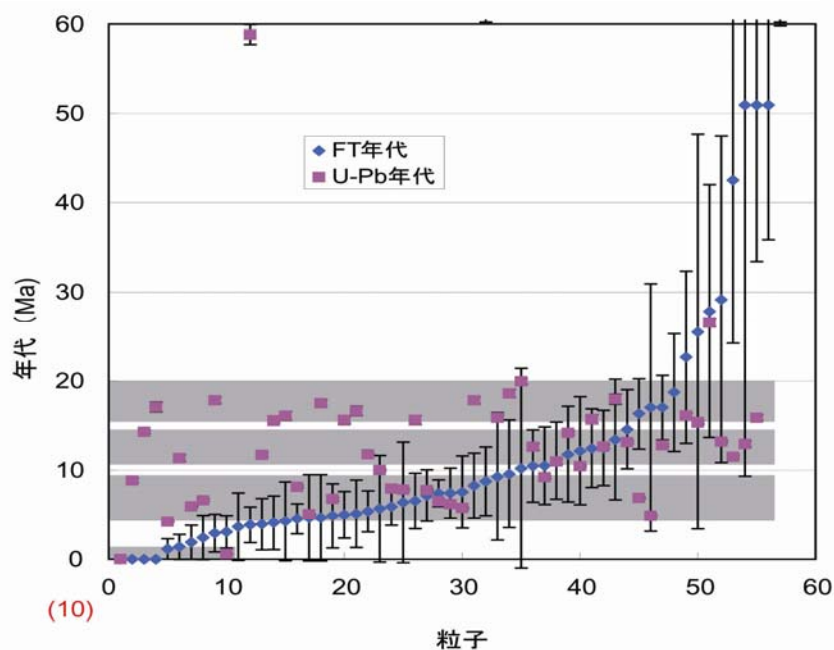


図6. FT 年代と U-Pb 年代をもつ 59 粒子の年代プロット。
(FT 年代順で並べ替え)

表6. 年代測定およびテフラ分析からみたUR203試料の年代解析に関する情報と解釈

測定方法	FT年代測定 (対象ジルコン)	U-Pb年代測定 (対象ジルコン)	テフラ分析 (対象: glass・Opx・Hb・Cum) (屈折率測定: 2006年報告)
測定結果 (粒子のグループング)	ラディアルプロットによる5グループに区分(2010年1月25日報告) グループの平均年代値(粒子数) A 99.4±14.3 B 47.7±4.9 C 14.4±1.2 D 6.2±0.5 E 1.2±0.4	コンコーディア上に分布する粒子年代グループを9グループに区分 1900Ma 250Ma, 114Ma 27Ma, 60-70Ma 14-20Ma 10-14Ma 4-10Ma 0-1Ma (2粒: Quaternary)	glass: 1.491, 1.494-1.498, 1.499-1.507の少なくとも3グループ以上混在 Opx: 非常に広く分散、少なくとも3~4グループ以上混在 Hb: 少なくとも2~3グループ以上混在 Cum: 少なくとも2グループ以上混在
解釈	A,B,Cのグループは粒子年代が古い ため、粒子年代精度が高く確実。 U-Pb年代との対応性も説明可能 グループDとEも再加熱を受けた外 来結晶で、FT年代<U-Pb年代と なっている。試料生成年代を得るに は、この中からFT年代がリセットした 粒子だけを選別する基準(情報)が 必要。→現時点でグループEの1.2± 0.4Maはみかけ年代。	古い年代グループの存在は明確。 Mid.Miocene粒子グループの存在明 白 Upper Mioを示す粒子年代グループ が多いが、一括 or 3グループかは 不明。 2粒子だけがQuaternaryの粒子を 含む→U-Pb年代が粒子生成年代 を示すと考えると、本試料は Quaternaryであることが確実。	glassの屈折率分布から、変質した(古い)ものおよ び、比較的新鮮で第四紀と推定されるグループが 2種類 glass内に気泡をもつ粒子が検出されないため、 スーパーハイドレーションが検出できず、年代推定 を断念。 Opx, Hb, Cumの屈折率分布から予想されるグルー プ数は少なくとも2グループ以上、Cumを含まない グループがあっても不自然ではないことから3グ ループ以上の混在が推定される。

同一粒子から FT 年代と U-Pb 年代が得られた 59 粒子について、FT 年代順で並べ替えた年代プロット (図 6) を見ると、FT 年代にかかわらず、U-Pb 年代は図中の網掛けで示すように 4-10Ma, 10-14Ma, 14-20Ma の 3 グループあるように見える。UR203 の給源付近の材料としてこの 3 つの年代ジルコンが含まれているのだろう。そして、FT 年代が 10Ma より若い粒子で、U-Pb 年代と FT 年代とのギャップが明瞭になってくるのがわかる。U-Pb 年代測定で明らかにされたように、いまのところ UR203 試料の年代決定には、極微量含まれている本質結晶の可能性が高い第四紀ジルコンを探すほかないのかもしれない。

4.5 その他の年代解析に関する情報

UR203 試料については、テフラ分析もすでに行われ、火山ガラス、斜方輝石、角閃石、カミントン閃石の屈折率分布から、2 種類以上のグループが混在していることが明らかにされている。特に、火山ガラスには変質した古いものと比較的新鮮な (若い=第四紀?) のものが 2 種類識別されている。残念ながら、年代推定に有効なガラス内のスーパーハイドレーションが検出されなかったが、風化しやすいガラスが残存すること自体、本試料が非常に若い第四紀程度の年代をもつひとつの傍証になると考えられる。

年代測定およびテフラ分析からみた UR203 試料の年代解析に関する情報と解釈を表6にまとめた。

5. まとめ

(1) UR203 試料のジルコン 88 粒について、レーザーアブレーション ICP 質量分析法により U-Pb 年代測定を行った。フェムト秒レーザーを用いた測定では、照射の衝撃で結晶が割れ、結晶裏側に付着したアルカリエッチャントに含まれる common Pb を顕著に検出したため、正確な U-Pb 年代は得られなかった。

(2) 波長 193nm のエキシマレーザーを用い、照射径を $10\ \mu\text{m}$ に絞る改良を施すことによって細粒ジルコン 59 粒から U-Pb 年代を得た。古いほうから、1937Ma (1 粒)、約 250Ma (2 粒)、114Ma (1 粒)、60-70Ma (4 粒)、27Ma (1 粒)、14-20Ma (19 粒)、10-14Ma (13 粒)、4-10Ma (16 粒)、0-1Ma (2 粒) という結果であった。

(3) 同一粒子から得た FT 年代と U-Pb 年代の対応から、FT 年代が 10Ma より古いものは FT 年代=U-Pb 年代という関係が確かめられた。一方、FT 年代が 10Ma より若い粒子の多くは FT 年代<U-Pb 年代という関係があり、熱影響により FT 年代が若返っている。

(4) (2)U-Pb 粒子年代分布と (3)FT 粒子年代と U-Pb 粒子年代の対応関係から、UR203 試料 (凝灰質砂岩) に含まれるジルコンはほとんどが碎屑ジルコン (外来結晶) とみなされる。

(5) U-Pb 年代測定の結果、第四紀ジルコン 2 粒の存在から、UR203 試料の年代も第四紀と考えられる。比較的信頼性の高いジルコン U-Pb 年代として、 $0.58 \pm 0.01\text{Ma}$ を得た。

(6) 既報 FT 年代 ($1.2 \pm 0.4\text{Ma}$) を算出したジルコン粒子は、基本的に熱アニーリングを受けた外来結晶で、現時点で UR203 試料の噴出時に完全にリセットされたという保証が与えられない。よって、この FT 年代はみかけの年代であり、本試料の噴出年代としての根拠がない。

以 上

6. 参考文献

- [*1] 平田岳史・ロバート ネスビット (1994): Laser Probe-ICP-MS を用いたジルコンのウラン-鉛年代測定. 地質ニュース, 482 号, 53-65.
- [*2] Hirata, T. and Nesbitt, R.W. (1995): U-Pb isotope geochronology and zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 2491-2500.
- [*3] 兼岡一郎 (1998): 年代測定概論. 東京大学出版会, 315pp.

巻 末 資 料

試 料 名 : UR203

1. U-Pb 年代データ一覧表（フェムト秒レーザー）
2. U-Pb 年代データ一覧表（エキシマレーザー）
3. 結晶写真（レーザー照射前）
4. 結晶写真（フェムト秒レーザー照射後）
5. 結晶写真（エキシマレーザー照射後）