

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

Synthesis of calcite reference materials for *in situ* U-Pb dating through crystallization from amorphous calcium carbonates

*宮嶋 佑典¹、齊藤 綾花¹、鍵 裕之¹、横山 立憲²、平田 岳史¹

*Yusuke Miyajima¹, Ayaka Saito¹, Hiroyuki Kagi¹, Tatsunori Yokoyama², Takafumi Hirata¹

1. 東京大学大学院理学系研究科地殻化学実験施設、2. 日本原子力研究開発機構東濃地科学センター

1. Geochemical Research Center, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2. Tono Geoscience Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

炭酸塩は生物殻や鍾乳石を構成するほか、断層沿いや海底の熱水・冷湧水域で地球史を通じて形成されてきた。それらの形成年代を直接求めることができれば、炭酸塩が記録する古環境情報やテクトニクス、地殻内の水・物質循環に詳細な時間軸を入れることができる。生層序やSr同位体層序が適用できない断層カルサイト脈などの年代測定には、レーザーアブレーション-誘導結合プラズマ質量分析計 (LA-ICP-MS) を用いた高空間分解能なU-Pb放射年代測定が有効である (Roberts & Walker, 2016; Beaudoin et al., 2018)。LA-ICP-MSを用いた年代測定では、アブレーション時やICP内で起こるUとPbの元素分別が試料の主成分 (マトリックス) に応じて異なるため、それを補正するための標準物質が必要である。天然のカルサイト標準物質として、Roberts et al. (2017) によりWC-1 (254.4 ± 6.4 Ma) が提案されているが、UやPbの濃度、同位体比が不均質であるという問題点がある。そこで本研究では、濃度・同位体比が均質なU、Pbを含むカルサイト標準物質の合成を行った。元素を添加した母液から非晶質炭酸カルシウム (ACC) を沈殿させ、それを加圧または加熱し結晶化させることで、Srなどの不適合元素をカルサイト中に取り込むことができる (Matsunuma et al., 2014; 齊藤ほか, 2017)。この手法を応用し、UとPbを含む溶液を添加したACCを経ることで、U、Pbが取り込まれたカルサイトを合成した。LA-四重極型ICP-MS (LA-Q-ICP-MS) を用いて、合成したU、Pb添加カルサイト中の元素の均質性を評価したところ、10点分析の標準偏差 (2SD) でU/Ca比は8%以下、Pb/Ca比は13%以下の均質性があることがわかった。LA-多重検出器型ICP-MS (LA-MC-ICP-MS) を用いて、合成カルサイトのU、Pb同位体比の均質性を評価した結果、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb比は1%程度均質である一方、²³⁸U/²⁰⁶Pb比は3%~11%の不均質があることがわかった。後者のU/Pb比の不均質は、未知試料の年代測定精度に伝播される。U、Pb添加カルサイトの元素分別補正への実用性を確かめるため、WC-1カルサイトの年代測定テストを行った。Caを内標準としLA-Q-ICP-MSで測定した合成カルサイトのU、Pb濃度から²³⁸U/²⁰⁶Pb比を計算し、これを参照値とした。参照値とLA-MC-ICP-MSで測定した同位体比とのずれから補正係数を求めてWC-1に適用したところ、参照年代と約3%の精度内で一致する年代値 (246.6 ± 7.3 Ma) が得られた。今後同位体希釈法によってU、Pb添加カルサイトの同位体比の正確な値付けを行うことで、少なくとも約10%以内の精度での年代測定が可能と期待される。

キーワード：非晶質炭酸カルシウム、LA-ICP-MS、標準物質、U-Pb年代測定

Keywords: Amorphous calcium carbonate, LA-ICP-MS, Reference material, U-Pb geochronology