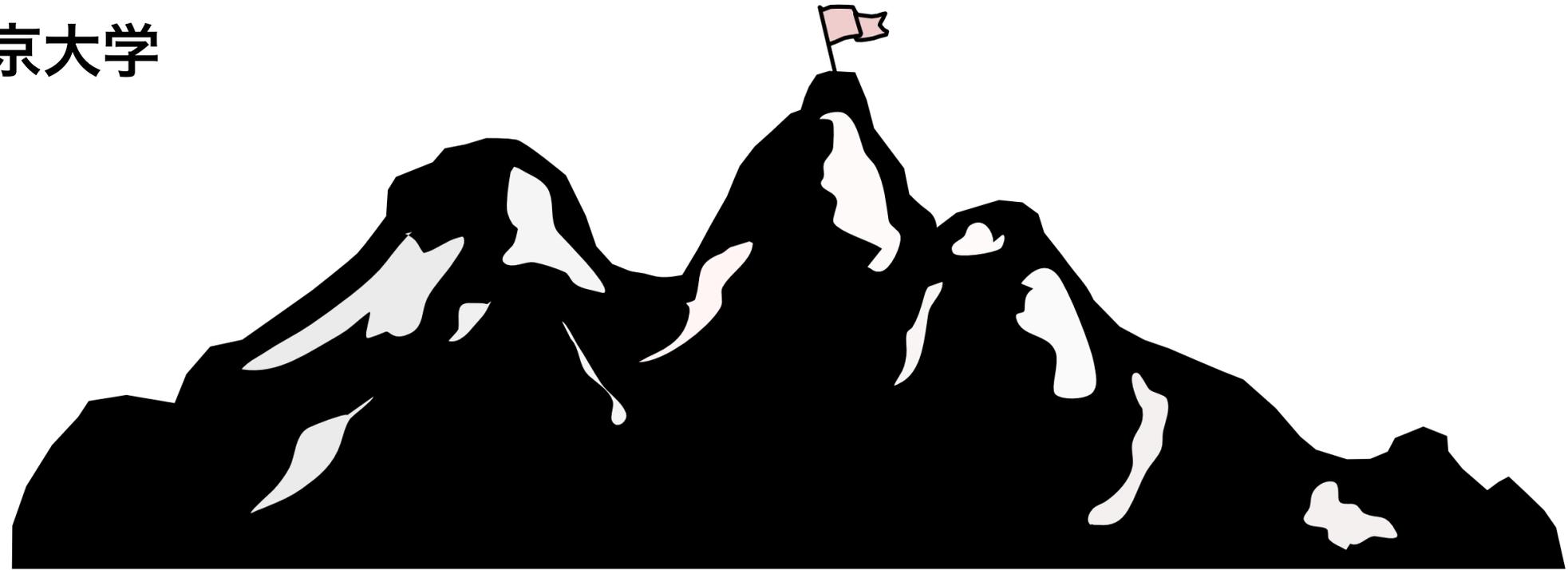


モナザイト

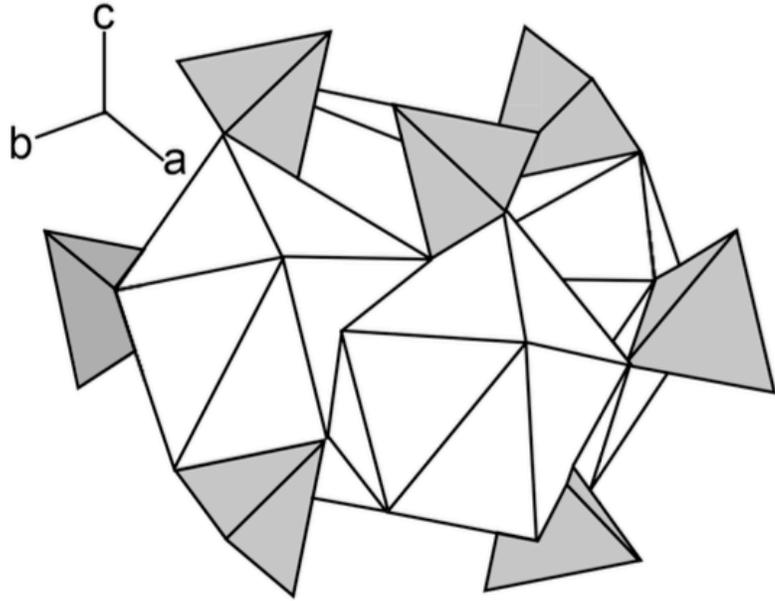
U-Pb年代・Nd同位体・微量元素同時分析法の開発と今後の展望

板野敬太¹, 吉屋一美², 飯塚毅²

¹金沢大学, ²東京大学



分析対象：モナザイト



- リン酸塩鉱物 [(Ce, La, Nd, Th)PO₄]
- 商業的にも活用
- 副成分鉱物として産出

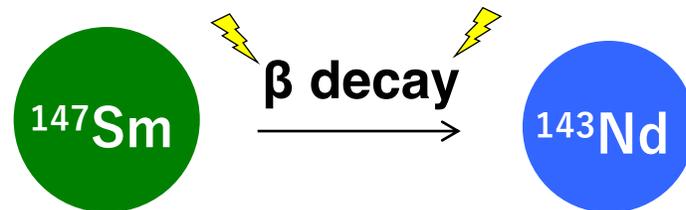
火成岩	変成岩	堆積岩
Low-Ca な花崗岩 (Sタイプ)	幅広い変成度で出現 peraluminousに多い	碎屑性鉱物 続成作用

多様な地球化学ツールとしての側面

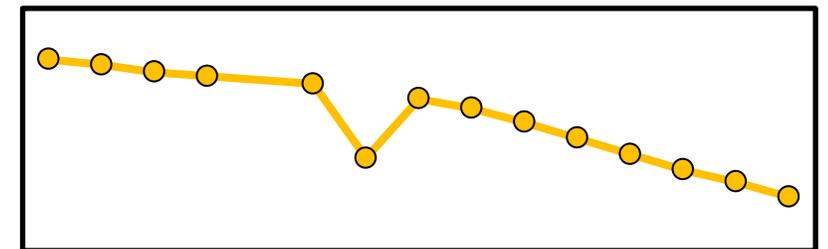
U-Th-Pb 年代



Sm-Nd 同位体系



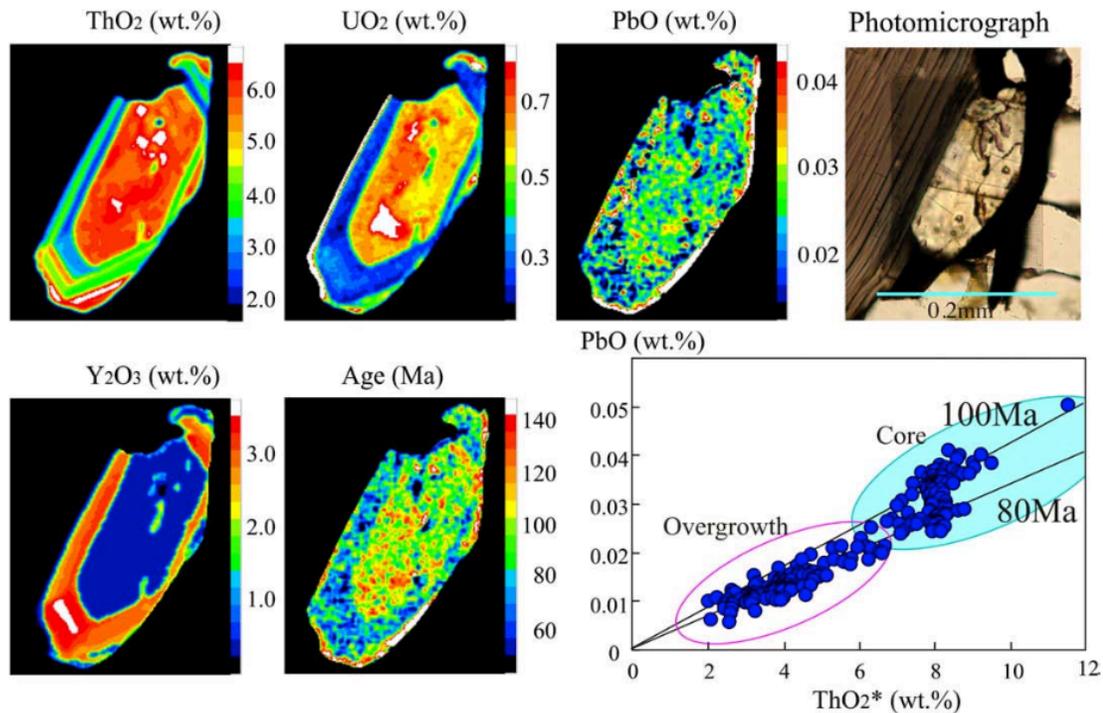
微量元素トレーサー



La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

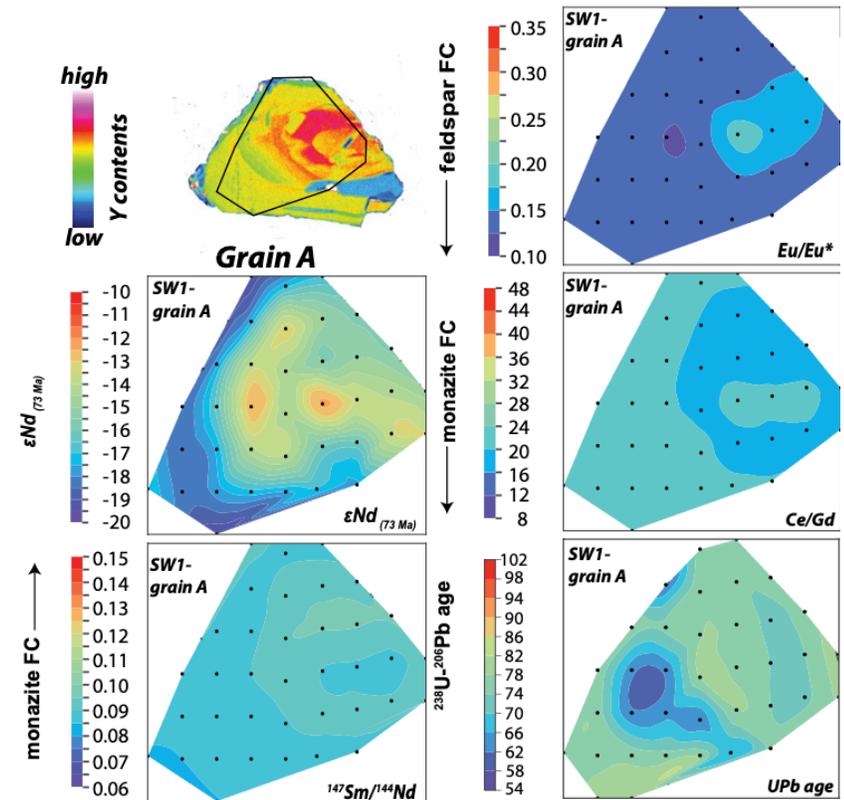
モナザイト局所分析の活用例

EPMAによる 組成マッピング × CHIME年代測定



Suzuki & Kato (2008) *Gondwana Res.*

LA-ICP-MSによる 微量元素 × Nd同位体組成



Fisher + (2017) *Geology*

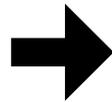
Petrology × Geochronology: 粒子それぞれから火成/変成史の解読

年代・微量元素・Ndトレーサーの統合

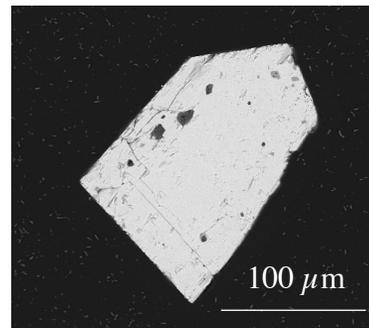
	EPMA	LA-ICP-MS
空間分解能	◎ (1-3 μm)	△ (20-30 μm)
同位体情報	直接得られない	直接測定
結晶化年代(U-Th-Pb系)	○	◎
微量元素	△	○
Nd同位体	×	○

岩石学的に有益な情報を
余すところなく使いたい！

トッピング全乗せ



LA-ICP-MSの分析値を統合的に議論



- 結晶化年代 (>20 μm)
- 微量元素トレーサー (>15 μm)
- 同位体トレーサー (>20 μm)

それぞれを別個分析するのは破壊分析としては悪手…

LASS: Laser ablation split stream

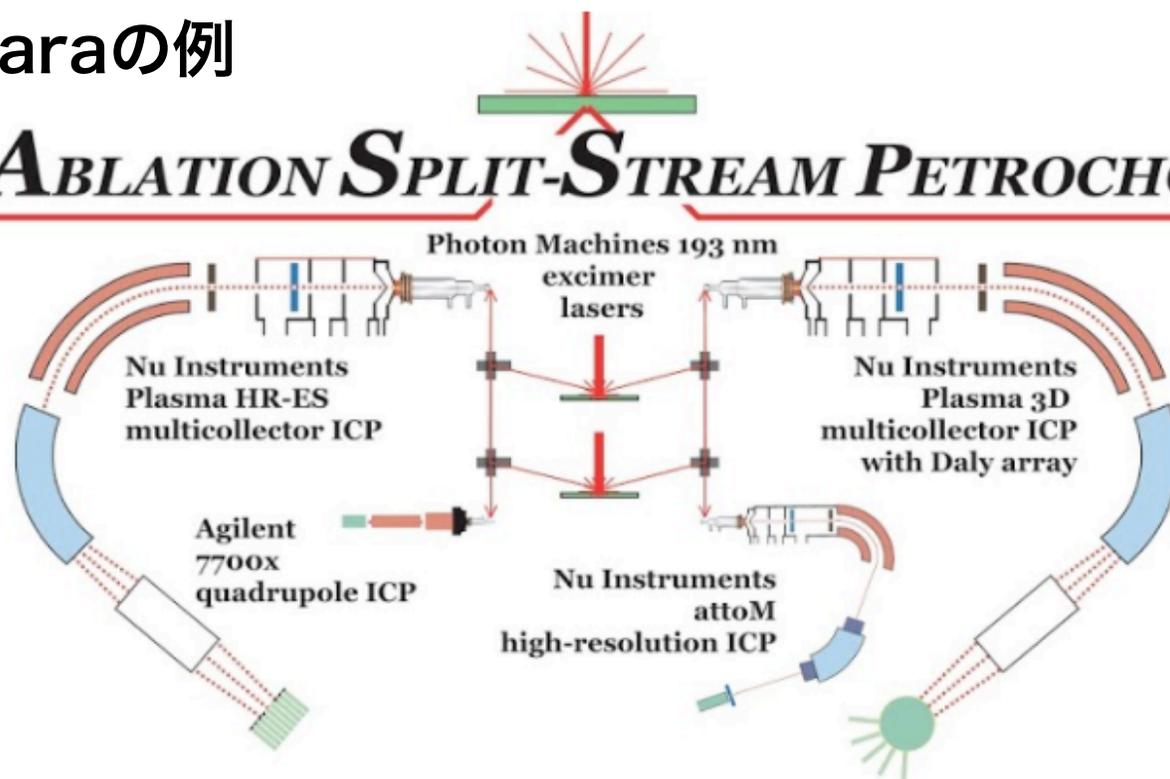
高精度な同位体比測定と幅広いマスレンジをカバーする定量分析



多重検出器型ICPMSと四重極型/セクターフィールド型ICPMSを接続

UC Santa Barbaraの例

LASER-ABLATION SPLIT-STREAM PETROCHONOLOGY

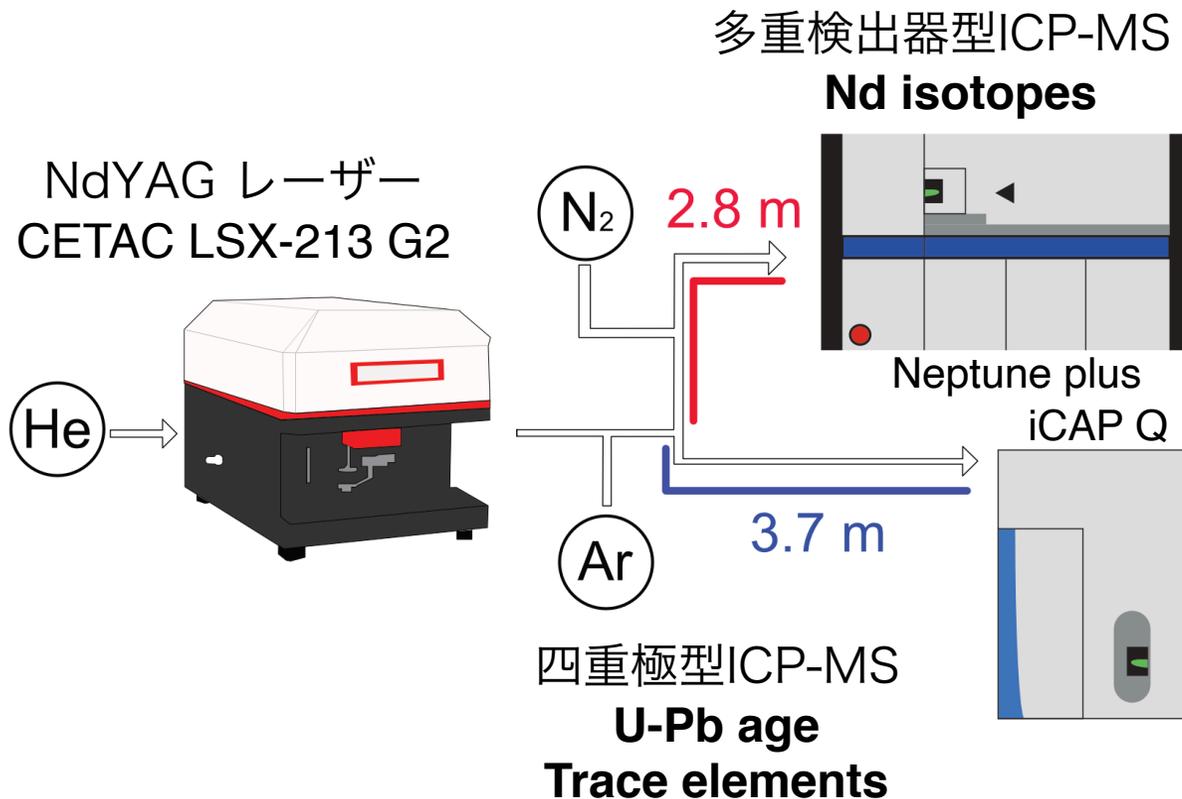


本研究の目的と内容

U-Pb年代・Nd同位体・微量元素同時分析 の評価とその実用化

分析装置 / 東京大学 地球惑星科学専攻

分析/実験の流れ



- 標準試料の選択
- レーザー条件の最適化
- ICP-MSの条件最適化
- U/Pb分別の補正
- 分析精度の評価
- 再現性(確度)の評価

標準試料とデータ解析方法

Nd同位体測定用

- Synth-LCN ➤ Amplifier Response Correction
- Synth-NSP ➤ 質量分別効果の補正
- EDR-4 (Secondary STD) ➤ Sm/Nd分別の補正
- ^{144}Sm のoverlapの補正

Iizuka + (2011) *Chem. Geol.*

U-Pb年代測定用

- 44069 (425 Ma) ➤ U/Pb分別は標準試料を用いて補正
- Namaqualand (1033 Ma) ➤ ^{204}Pb は検出限界以下.
初生鉛補正なし (Hgトラップなどは利用なし)
- Thompson Mine (1766 Ma)

Kimura + (2015) *J. Anal. Atom. Mass.*

微量元素濃度測定用

- NIST SRM 612 ➤ EPMAで測定したNd濃度を内標準に使用
- 酸化物イオン干渉を補正

Itano + (2017) *J. Anal. Atom. Mass.*

分析条件

LA system

Instrument: LSX-213 G2 (CETAC) HelEx Sampling Cell

Spot size [μm]	25	Repetition rate [Hz]	4
Ablation mode	Single spot	Pulse energy [J cm^{-2}]	20.54
He gas 1 [L/min]	0.9-1.0	He gas 2 [L/min]	0.5

ICP-Q-MS

Instrument: iCAP-Q (Thermo Fisher Scientific)

RF power [W]	1550		
Ar carrier gas [L/min]	0.8-0.9	Sampling depth [mm]	4.9
Analyte isotopes	^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{173}Yb , ^{175}Lu , ^{202}Hg , ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{235}U , ^{238}U		

MC-ICP-MS

Instrument: Neptune Plus(Thermo Fisher Scientific)

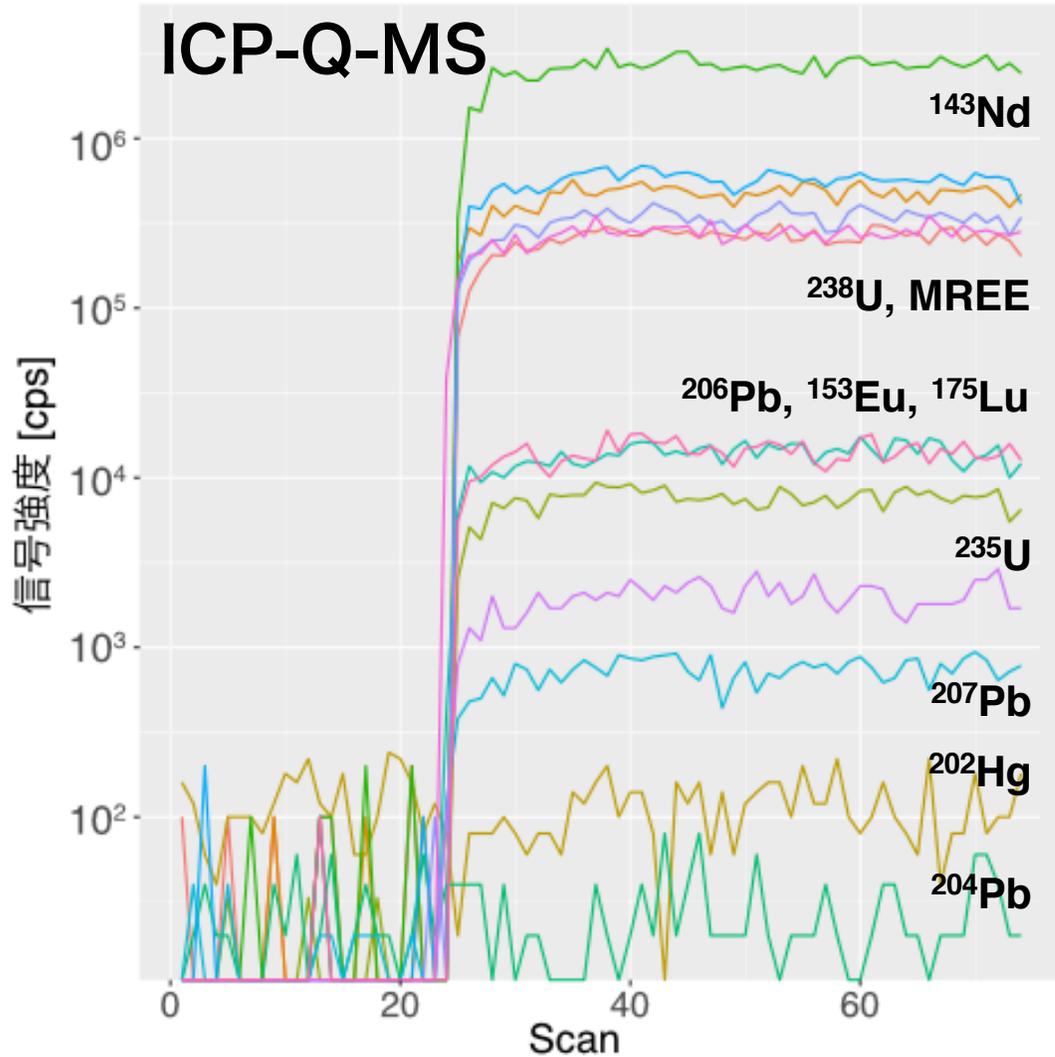
Sampling cone	Ni-Normal			Skimmer cone	Ni-Normal			
Ar carrier gas [L/min]	0.87-0.88			RF power [W]	1200			
Cup	L4	L3	L2	L1	Axial	H1	H2	H3
Analyte isotopes	$^{142}(\text{Ce}+\text{Nd})$	^{143}Nd	$^{144}(\text{Sm}+\text{Nd})$	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{149}Sm	^{150}Nd



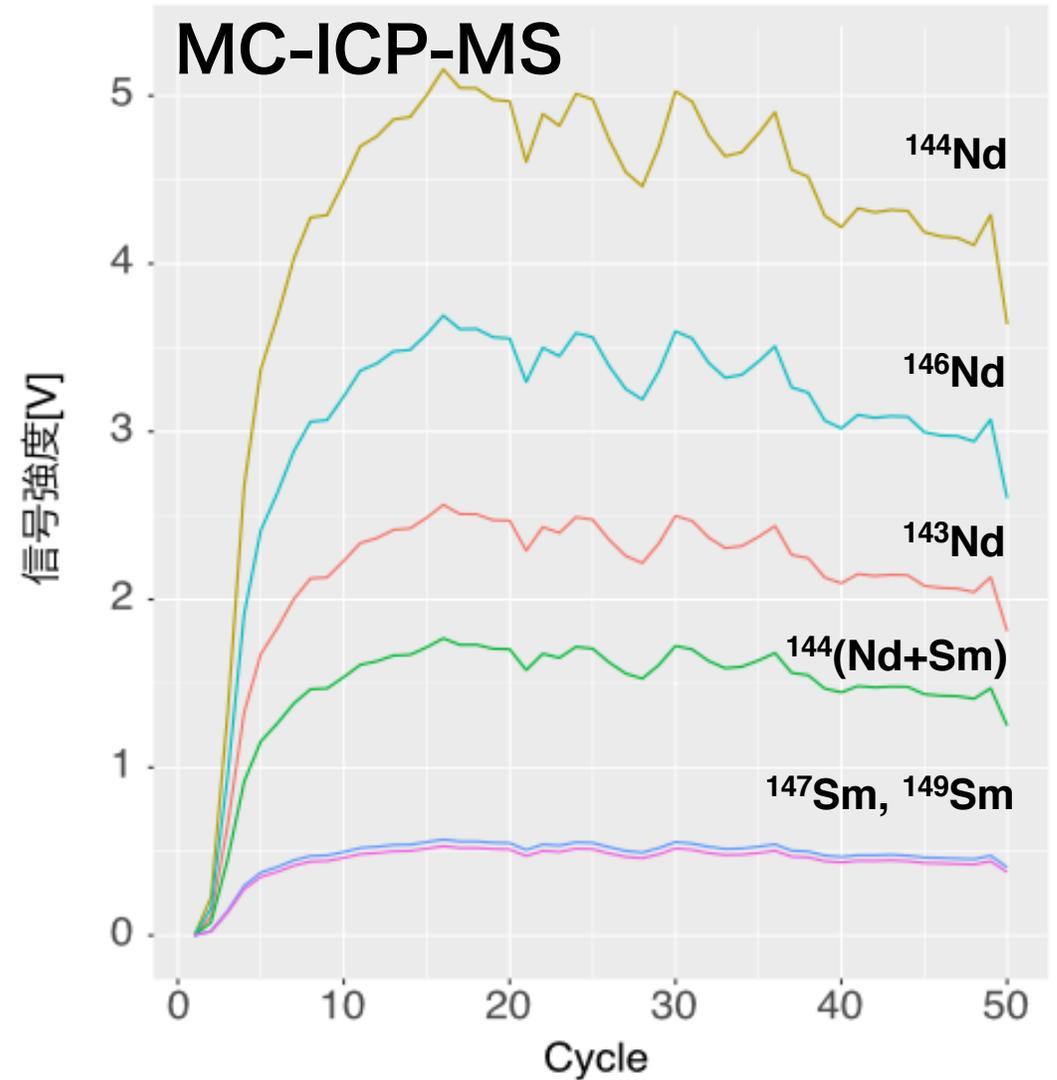
チューニング時, ガス流量変更によるMC側とQ側の信号強度増減は同期. 粒径分布に影響?

スポット径と信号強度・分析精度

44069 Mnz (425 Ma), **25 μm** , 4 Hz



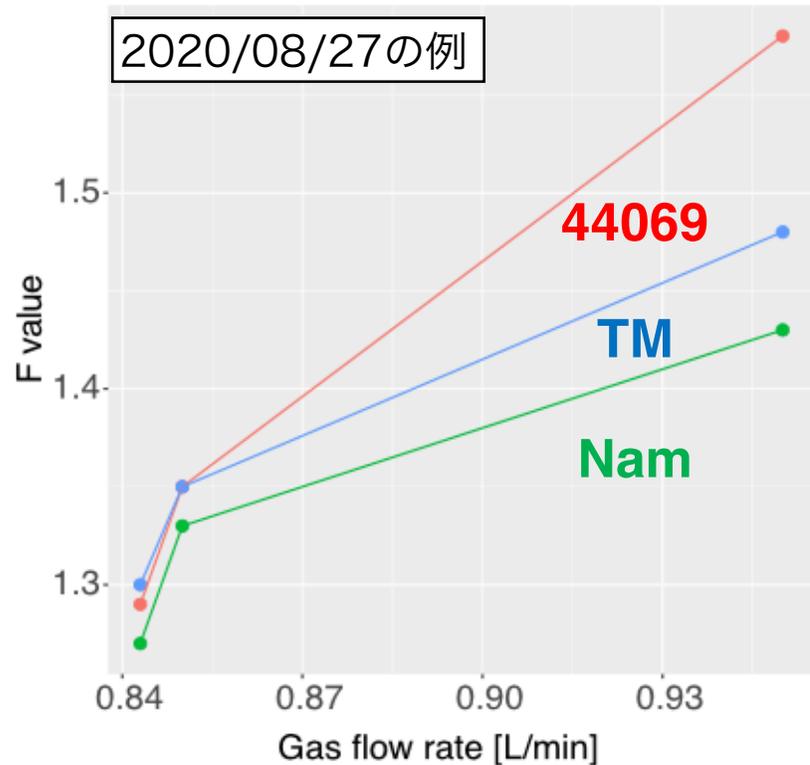
$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$: 3.9%, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 5.9% (%2SE)



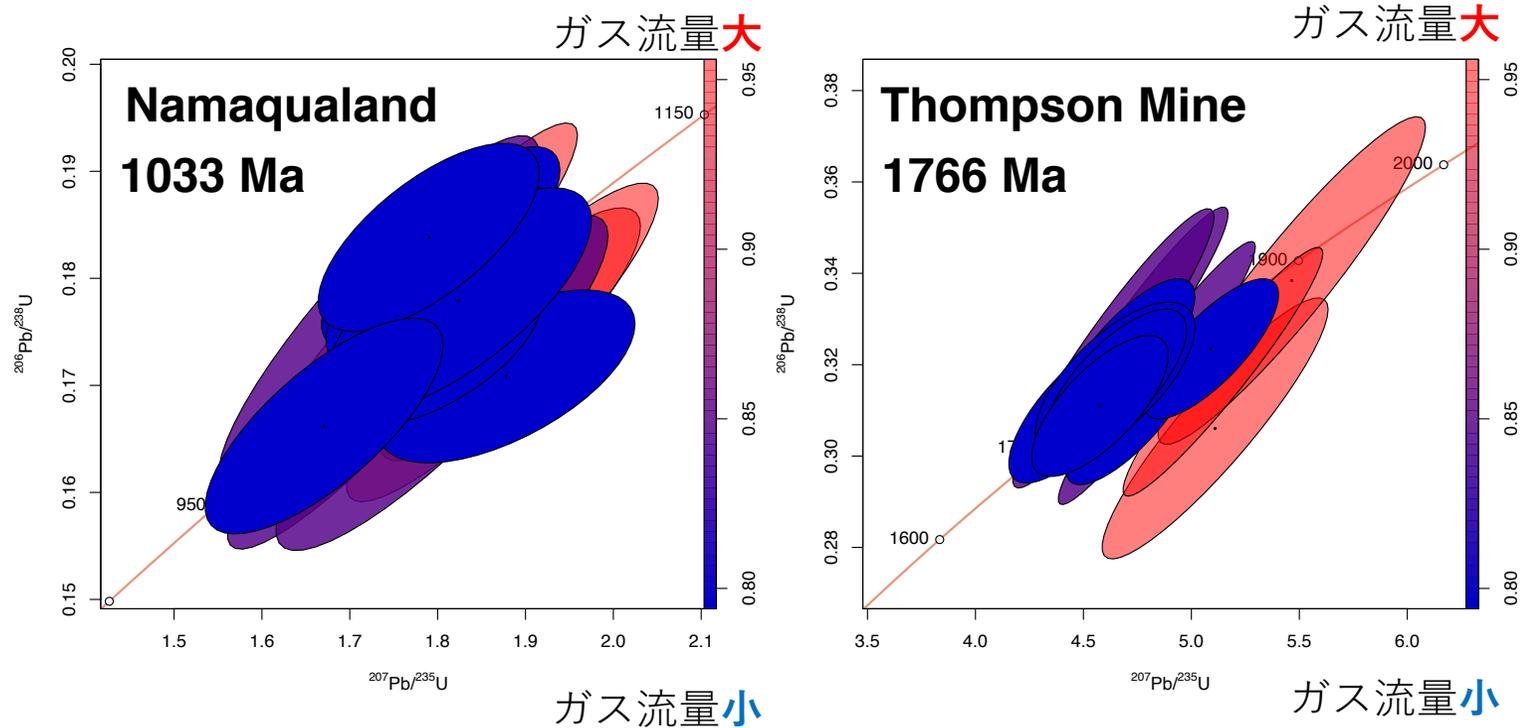
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$: 0.51223 ± 0.00003 (2SE)

モナザイト標準試料とU/Pb分別

Arガス流量とU/Pb分別係数



Monazite 44069(425 Ma)を外部標準に使用

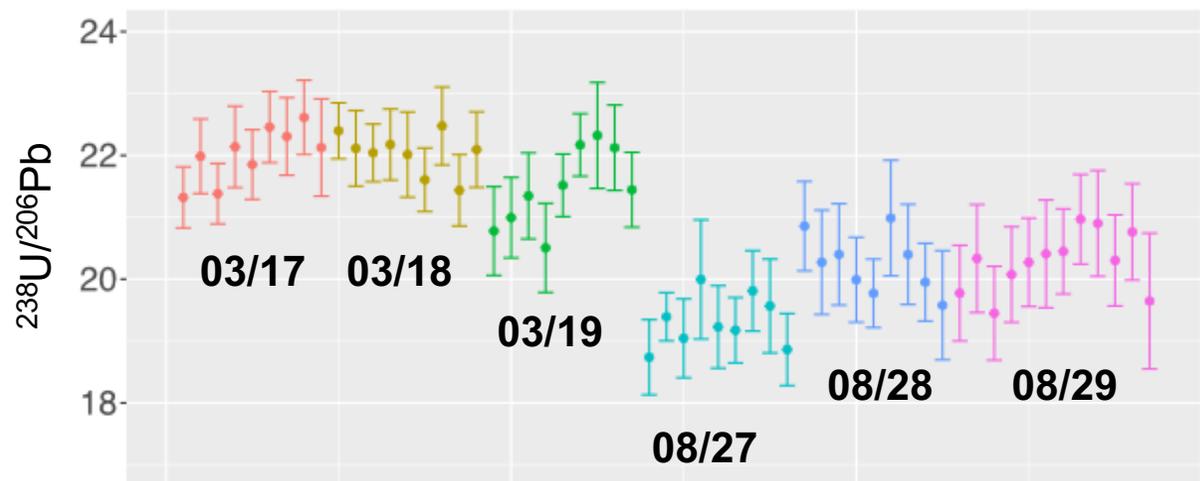


信号強度の最大化が最適ではない！
ガス流量を下げても高温のプラズマの方が
分析確度が向上.

$$F = \frac{\left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{Measured}}}{\left[\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{Reference value}}}$$

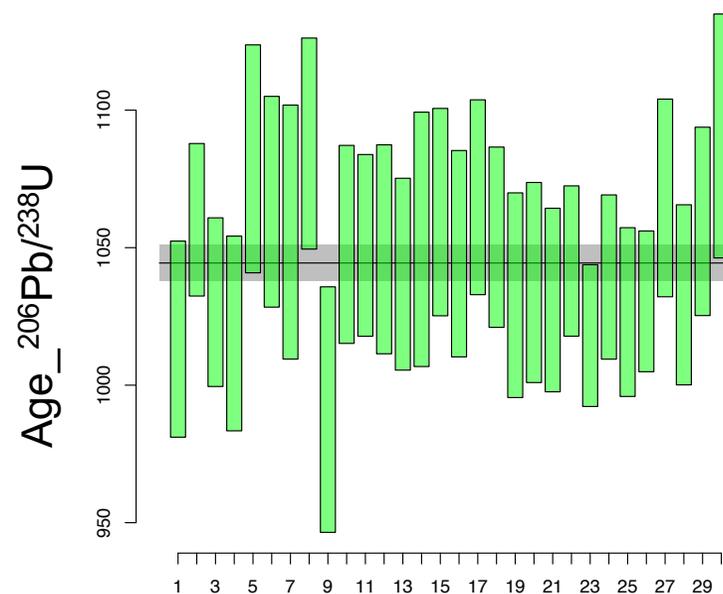
U-Pb年代測定結果

外部標準 Mnz 44069の再現性



- 時間変化することもあるので、bracketingは行う
- 挟み込む6点での%2 SDは~4%
この誤差は $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 補正值に伝搬させている
- * 未知試料測定時の $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ において
%2 SEは~3-5%

四重極型ICP-MSで得られる精度は達成！



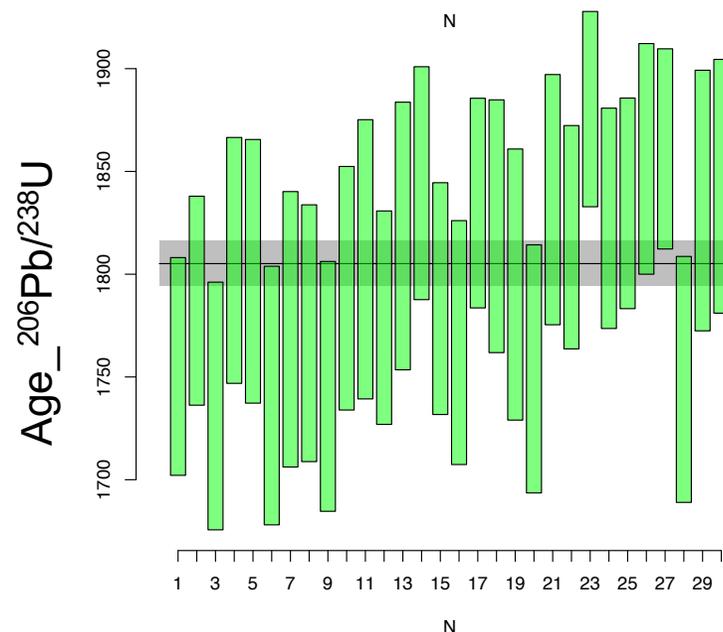
Namaqualand
Ref. 1033 Ma

Age[$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$]

1047 ± 25 Ma (SD)

Age[$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$]

1065 ± 70 Ma (SD)



Thompson Mine
Ref. 1766 Ma

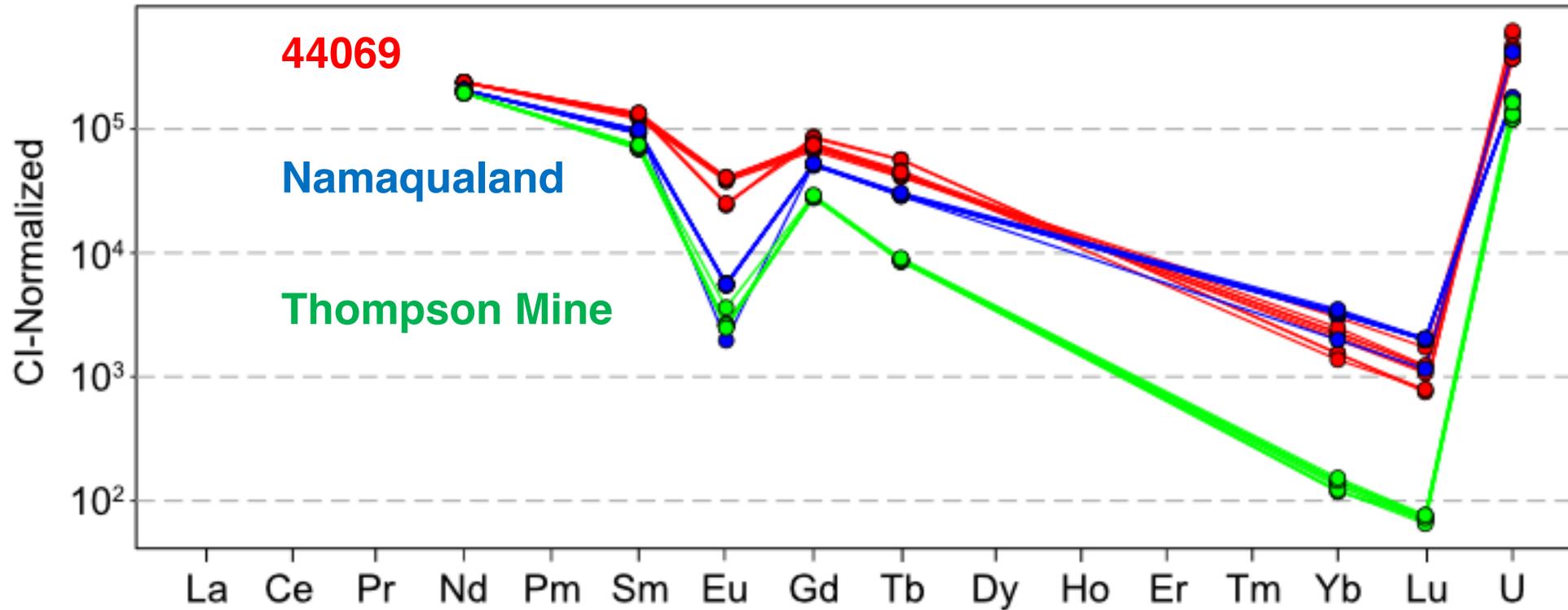
Age[$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$]

1802 ± 40 Ma (SD)

Age[$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$]

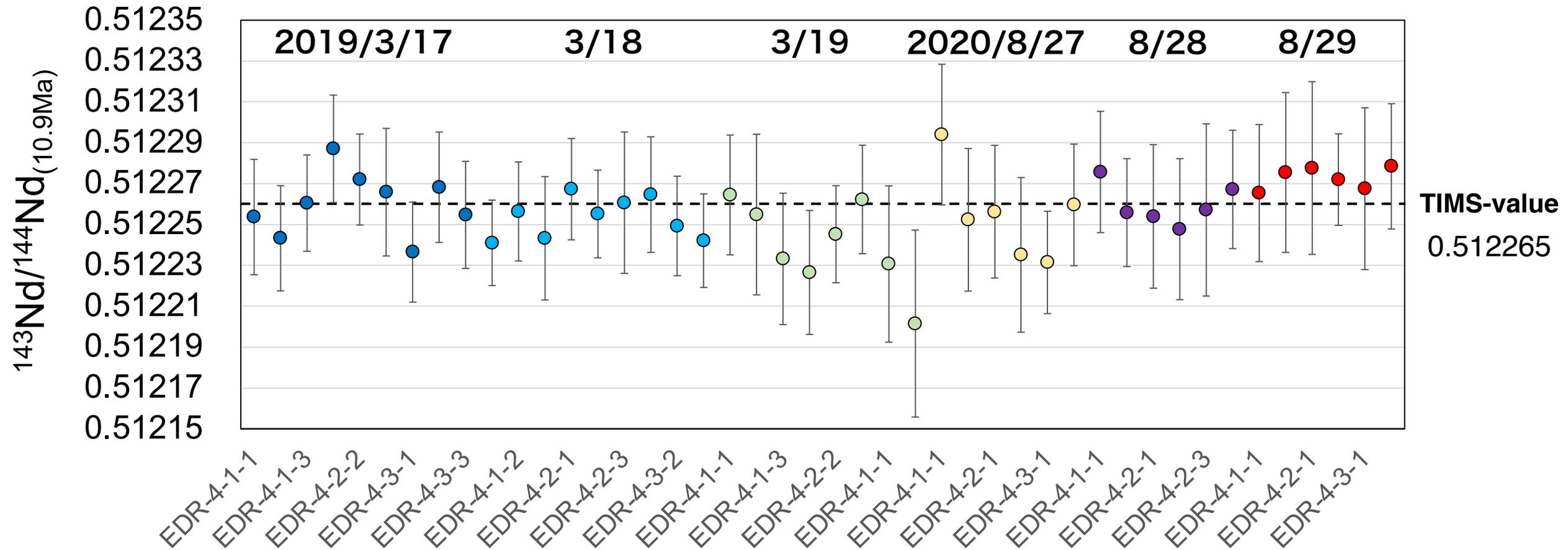
1753 ± 48 Ma (SD)

微量元素測定結果



- 重要なEuの負異常やLREE/MREE, MREE/HREEの定量的な比較が可能
- 挟み込むNIST SRM612の6点の2SDも伝搬させて、<10%の測定誤差

Nd同位体測定結果



- $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ において測定精度は $\pm \sim 0.000003$ (2SE)
- 6日間(3月, 8月)の繰り返し再現性は 0.51226 ± 0.000003 (2SD)

同時分析の使いどころ

砕屑性モナザイト

- 粒子の情報のみ
- 数十 μm ~数百 μm
- 大量のデータセットが必要

LA-ICPMSを用いた高速な同時分析を最大限活用！



S1 地球史・人類史の年代測定
要旨番号: PR0158

北アメリカ大陸主要河川の川砂
モナザイトのU-Pb年代・
Nd同位体・微量元素組成

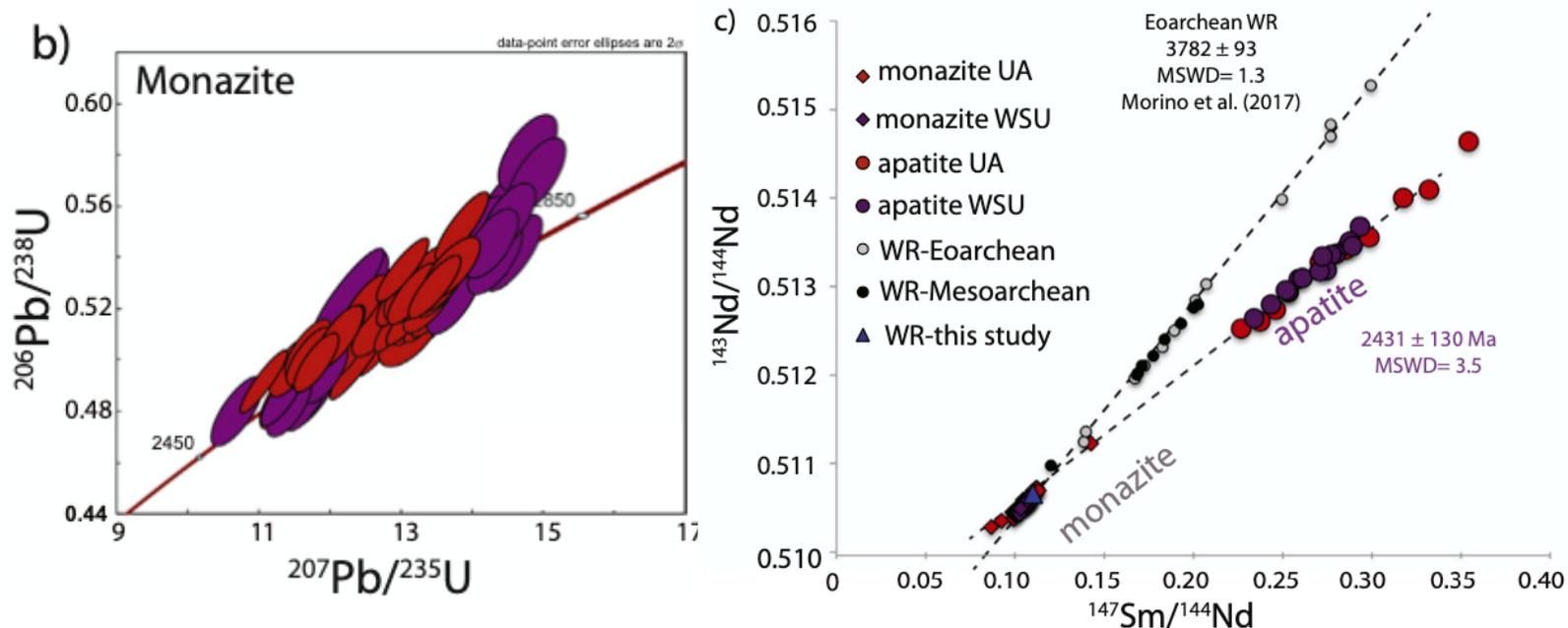
吉屋一美¹, 板野敬太², 飯塚毅¹

要チェック

花崗岩/変成岩中モナザイト

Fisher + (2020) Chem. Geol.

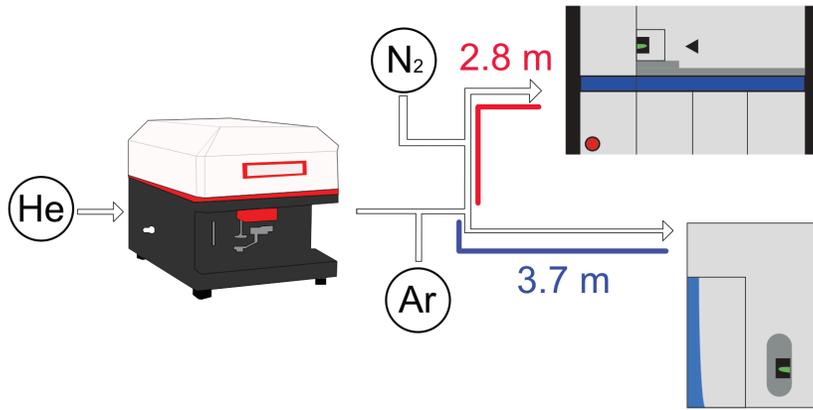
Saglek block, Labradorの花崗岩質片麻岩



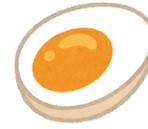
Polymetamorphism を経験する太古代片麻岩の
全岩 ^{147}Sm - ^{144}Nd や ^{146}Sm - ^{142}Nd の開放系プロセスの評価に活用

まとめ

LASS分析システム



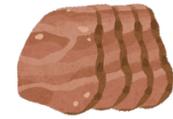
情報(トッピング)全乗せ



U-Pb年代



微量元素



Nd同位体

- 信号強度の最大化だけ行ってしまうと、酸化物生成の上昇だけでなく、U/Pb分別の補正が効かなくなるので注意
- 25 μm のスポット径からモナザイトの年代・微量元素・Nd同位体を同時に測定可能
- 同時分析により直接年代・形成環境・起源物質を結びつけることができる
→ 砕屑性モナザイト や 花崗岩中のモナザイト 粒子への適用