

# 審査の結果の要旨

氏名 仁木 創太

本論文は5章からなる。第1章は年代学研究の背景、第2章では年代測定法に用いる質量分析法の原理と詳細、第3章はレーザーアブレーション ICP 質量分析法に関する問題点およびそれを受けた論文提出者の研究、第4章は開発した分析法の地質試料への応用研究、第5章は総括と展望について、それぞれ述べている。

第1章は年代学研究の背景について述べている。人類は歴史を記すことで過去を知り未来を考える手がかりを今日まで残している。しかしながら、有史以前の事物がいつ起きたかを知るには、地質試料に対する放射性同位体年代測定法が必要である。近年、地球環境の変遷や地質現象の時間発展を詳細に捉える上で第四紀以降の地質試料に対する年代測定法の重要性が高まっている。殊に火山噴火やマグマの生成・蓄積といった火成活動に関する年代情報を岩石から得るには、岩石に含まれる代表的な放射性元素である U や Th およびその子孫核種を活用した年代測定法 (U-Th-Pb 年代測定法) の適用が望ましい。 $^{238}\text{U}$  を起点とする放射壊変系列のウラン系列は様々な中間生成物を有するが、中でも  $^{230}\text{Th}$  は半減期が約 7.5 万年であり、 $^{230}\text{Th}$  を用いる年代測定法、特に  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  年代測定法は数千年単位での火成活動の変遷を捉える上で重要である。

第2章は U-Th-Pb 年代測定法に用いられる質量分析法 (MS) を概説している。U-Th-Pb 年代測定法のための質量分析法に用いるイオン源として、高い運動温度および励起温度を有する ICP イオン源が適している。ICP イオン源への試料導入法として一般に溶液噴霧法が用いられるが、試料の溶解、元素分離、希釈といった操作を必要とし、分析スループットおよびシグナルバックグラウンド比 (S/B) の低下が問題となる。この問題を受けて、本研究では直接的に固体試料を ICP イオン源へと導入する方法としてレーザーアブレーション (LA) 法を採用した。LA 法は固体試料表面にレーザーを照射し、放出される微粒子やガスを ICP イオン源へと導入する方法である。LA 法と ICP-MS を組み合わせたレーザーアブレーション ICP 質量分析法 (LA-ICP-MS) はレーザー照射箇所の局所同位体比分析を実施することができ、特に Th のような難揮発性元素に対しても高 S/B での測定が可能であることから、U-Th-Pb 年代測定法に用いる上で最適な手法である。他の分析法と比較して U-Th-Pb 年代測定法への応用の観点で LA-ICP-MS は優れているが、依然として次に挙げる課題が存在する。本論文では LA-ICP-MS の課題として非スペクトル干渉およびスペクトル干渉を挙げ、さらに実際の地質試料を分析する上で内部組織観察のための微量元素イメージング分析の重要性を指摘している。以上の課題について分析手法開発を通じた解決を本研究の目的とする。

第3章は LA-ICP-MS に関して分析学的見地から問題点とその改善法を述べている。第3.2節では LA 時の粒子生成過程にまつわる非スペクトル干渉について研究成果を述

べた。これまでの研究では、固体試料のマトリクス成分や元素ごとに融点・沸点が異なり、レーザー照射時の粒子放出様式が変化して元素ごとの感度変化が生じると考えられている。本研究では、レーザー径を  $2\text{ }\mu\text{m}$  まで絞った微小スポットフェムト秒 LA 装置と高時間分解多重検出方式の ICP 質量分析装置を組み合わせ、微粒子一粒子ごとに同位体比計測を実施する手法を開発し、その粒子生成過程および元素分別を詳細に解明することが可能となった。実際の実験では、モナズ石に対する LA で生じた微粒子は Pb 含有粒子と Pb 枯渇粒子に大別されることが明らかになった。この組成二分性は、気相から凝縮した粒子に揮発性の高い鉛が含まれる一方で熔融層から鉛に枯渇した粒子が放出されることにより生じると考えられる。そして、気相部分と熔融層の量比がマトリクスの融点および沸点に依って変わることが LA 時のマトリクスに依存した非スペクトル干渉の原因であると結論付けた。これはなぜマトリクス合致標準が正確な同位体比分析に必要なかという長年の問いに対する一つの解答を与える結果である。

第 3.3 節では、 $^{230}\text{Th}$  を正確に計測する上でのスペクトル干渉の除去に関する研究を述べた。LA-ICP-MS を用いた  $^{230}\text{Th}$  の測定では、マトリクスに由来する多原子イオンや  $^{232}\text{Th}$  からのテーリングという 2 種類のスペクトル干渉を除去する必要がある。本研究では、コリジョンセル技術を活用した運動エネルギー弁別により、多原子イオンの除去およびアバundance感度の向上を図った。開発した手法を用いて実際に標準ジルコンを分析した結果は  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  を正確に測定できること示しており、既存の分析手法と異なりスペクトル干渉補正を必要としない局所  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  年代測定が可能となった。

第 3.4 節では高空間分解能微量元素イメージング分析法の開発について述べている。鉱物試料内部には  $\mu\text{m}$  スケールの成長組織や包有鉱物が存在する。正確な年代分析にはこれらを区別した同位体比分析の実施が必要であり、微量元素イメージング法を用いて事前に内部組織を知ることが重要である。本研究ではスポット径  $2\text{ }\mu\text{m}$  のフェムト秒 LA 装置を用いた高空間分解能微量元素イメージング分析法を開発し、ジルコンの内部組織を明瞭に可視化することに成功した。

第 4 章では開発した高空間分解能イメージング分析法と  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  年代測定法を神津島に産する流紋岩中のジルコンに適用した。イメージング分析からジルコン粒子の内部組織は U および Th 濃度の低いコア部と U および Th 濃度の高いリム部に区別され、それぞれに対して  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  年代測定を実施した。特にコア部からは  $17\pm 5\text{ ka}$  という  $^{238}\text{U}$ - $^{230}\text{Th}$  年代（不確かさの範囲は  $1\sigma$ ）が得られており、依然として不確かさは大きいものの噴出年代の  $1.2\text{ ka}$  よりも古い時代のジルコン結晶化時期を捉えた。このように高空間分解能 LA-ICP-MS に基づくイメージング分析法と年代測定法を組み合わせることでマグマ溜まり内部での多段階の地質現象を解明することが可能となり、今後の応用研究の展開が期待される。

第 5 章では、第 3, 4 章の総括と、LA-ICP-MS を用いた年代測定法の後の展望について述べられている。以上のような微量元素分布の可視化と年代測定の組み合わせにより、微量元素組成に基づく地球化学的議論と年代情報の照合を通じた詳細な地質現象の解明が図れるものと期待できる。これまで LA-ICP-MS を用いた同位体比分析では実際的にマトリクス合致標準が必要であり、このことは新たな年代測定法を開発し、地質試料へと適用する上で障壁となった。この非スペクトル干渉の原因は明確でなかったが、本研究を通じて開発した LA 生成微粒子に対する同位体比計測法はその解明の突破口となり得る。本研

究で開発した干渉除去法は微量放射性同位体の測定において汎用的に使用できる一方で、年代測定法への応用はジルコンやモナズ石といった高ウラン・トリウム濃度鉱物に限定される。今後は質量分析装置の高感度化により、イルメナイトやカルサイトといった低ウラン濃度鉱物の年代分析や  $^{231}\text{Pa}$ 、 $^{226}\text{Ra}$  といったさらに存在度の少ない放射性同位体に基づく年代測定法の実施が可能になるだろう。

なお、本論文第3章は、小杉周平氏・岩野英樹博士・檀原徹氏・平田岳史博士との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。