

レーザーアブレーション ICP 質量分析による
新原生代中期の花崗岩のジルコン結晶内部の U-Th-Pb 分布の調査
LA-ICPMS analysis for U-, Th-Pb distribution within zircon grains of
mid Neoproterozoic granite

佐藤桂^{1*}

Kei Sato^{1*}

¹名古屋大学年代測定総合研究センター

¹Center for Chronological Research, Nagoya University

*Correspondence author. E-mail: ksato@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

LA-ICPMS analysis was carried out in order to investigate probable discordant distribution of U, Th and Pb within zircon grains from the mid Neoproterozoic granite from southern India. As a result, several spots analyzed against the traversed domains on zonal structure showing heterogeneity in composition yielded weak discordant distribution.

Keywords: ジルコン ; 誘導結合プラズマ質量分析 (LA-ICPMS) ; サブグレイン U-(Th-)Pb 年代測定

1. はじめに

ジルコンは Zr を主成分とする珪酸塩鉱物 (理想式: $ZrSiO_4$) である。この鉱物は、全岩中に Zr を含む地殻内部のほぼ全ての火成岩・変成岩・堆積岩やマントル橄欖岩にさえ副成分鉱物として希少量存在し得る (Heaman et al., 1990)。一般的なジルコンは、数百 ppm~多いときで 2000 ppm 程度の U と数百 ppm 程度の Th を含む。二次イオン質量分析法 (SIMS)・高分解能イオンプローブ質量分析法 (SHRIMP) を用いて、研磨したジルコン結晶表面の局所分析 (サブグレイン分析) によって U-, Th-Pb 系の年代測定を行なう手法は 80 年代から実用化された。ジルコンが大陸地殻の岩石に普遍的に含まれる副成分鉱物であり、熱に対して頑強な性質を持っている特徴や、 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th の壊変定数が精度良く決定されているという理由のために、ジルコンは年代測定の手段として扱い易く、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いたトリウム-ウラン-全鉛量アイソクロン法 (CHIME; Suzuki and Adachi, 1991) やレーザーアブレーション試料導入を組み合わせた誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICPMS) の開発・普及も相まって、サブグレインでのジルコン U-Pb 年代測定は近年の地質学・地質年代学分野で飛躍的に広まった。U-, Th-Pb 系列での年代測定を成立させるための条件として、 ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th のそれぞれの放射壊変系列の最終壊変生成核種である ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb となるまでの閉鎖系が維持されている必要がある。しかし、ジルコンの U-Pb 同位体年代の測定開始当初から結晶内部で閉鎖系が保たれない場合があると指摘されていて (例えば, Tilton et al., 1957; Suzuki, 1987), この問題は置き置かれたままであった。近年の分析技術の進歩に伴ってこの事象の検証が再び重要視されつつある (Kusiak et al., 2013)。著者らもこれを重要課題ととらえ、年代測定結果の信頼性を確認することを目的として、ジルコン結晶内部のどのような場所で、どの程度の頻度で、この事象が起こるか検証するための試験を 2013 年度より新たに開始

した。また、並行して、2013年5月に年代測定総合研究センターにて、研究小集会（参加者内訳：学内7名、東京大学1名、京都大学4名）を開催し、ジルコン年代測定のあり方について討論した。本稿では、経過報告として、インド南部地域から採集された花崗岩から分離した比較的均質な年代を示すジルコンに対する LA-ICPMS 分析の結果を紹介する。

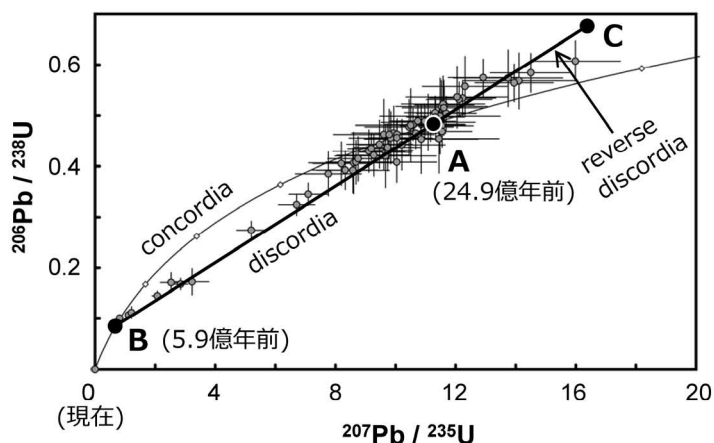


図 1. コンコーディア図における年代一致曲線 (concordia) と年代不一致線 (discordia). 例として、南インド Palghat-Cauvery 縫合帯の高度変成岩 (チャーノッカイト) に含まれるジルコン年代測定の結果 (Sato et al., 2012 を改編) を挙げた。誤差表記: 2σ .

2. U・Th と Pb の非調和分布に関する過去の研究

図 1 の横軸 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 比—縦軸 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比で与えられるコンコーディア図において、閉鎖系が成立するとき分析値は年代一致曲線 (concordia) 上に与えられる。二次的な加熱を受けた高度変成岩のジルコンでは、分析値が concordia から逸れて A-B の範囲で直線的に並ぶ場合がある (年代不一致線: discordia)。この場合、点 B が示す年代を二次的な過熱 (変成作用) が起こった年代と考える。しかし、高度変成岩のジルコンからは、分析値が A-C の範囲で直線的に並ぶことさえある (reverse discordia)。A-B 間の discordia は変成作用などの熱の影響でしばしば起こり得ると解釈できるが、分析条件が正しく設定されているとすれば A-C 間の reverse discordia は U や Pb の消失や獲得以外に説明し難い。図 1 で一例として挙げたインド南部地域で採集された新始生代末期に原岩形成して新原生代末期にグラニュライト相変成作用を受けたチャーノッカイトのジルコンからだけでなく、例えば、新始生代に広域的なグラニュライト相変成作用を被った南極大陸東部のナピア岩体の変成岩類に含まれるジルコンからも、同様の discordia と reverse discordia の両方を示す U と Pb の非調和分布が与えられる場合がある (Williams et al., 1984; Kusiak et al., 2013)。Kusiak et al. (2013) では、この事象の原因として、ジルコン結晶内部での Rn の移動の影響 (図 2; Suzuki, 1987)、焼き

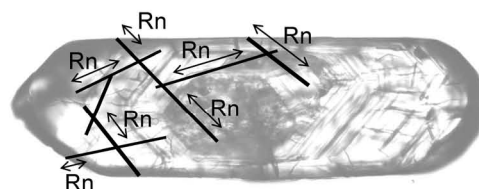


図 2. Suzuki (1987) によって提案されたジルコン結晶内部を移動する Rn のイメージ。この図では、一部の Rn が α 壊変の反跳で格子からフィッシュントラックに入り、次の核種に異変するまでランダムウォークが起こるというモデルが示されている。

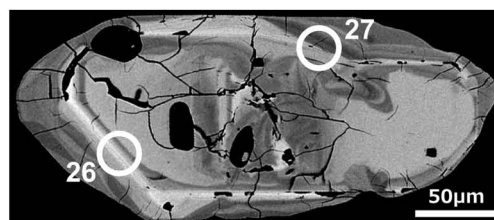


図 3. 本研究で LA-ICPMS 分析を行なったジルコンの反射電子像と局所分析の位置の一例。

なまされたジルコン結晶内部のガラス中に濃集した Pb の影響 (McLaren et al., 1994), 結晶内部で局所的に濃集した Pb の影響 (Carson et al., 2002), ウラン系列中の ^{234}U の影響 (Romer, 2003) などの可能性が挙げられた. 例えば, Suzuki (1987) では, ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th それぞれの中間壊変生成核種である ^{222}Rn , ^{219}Rn , ^{220}Rn は半減期が短いものの常に気体状態で存在する事に着目して, ^{219}Rn (次の核種に異変するまでの平均寿命: 5.77 秒) と ^{222}Rn (平均寿命: 5.52 日) が直線距離でそれぞれ $50\ \mu\text{m}$ と $1.5\ \text{cm}$ 程度動く事ができるという計算結果を報告した. 前述のように, ジルコン結晶内部での U・Th と Pb の非調和分布は, 古い年代を示す岩石で, 且つ, 花崗岩類と比べて変成岩類のジルコンで確認される場合が多いようである. しかし, Suzuki (1987) の EPMA 分析では, 後期白亜紀末期～パレオジンの貫入年代を示す岐阜県苗木花崗岩から分離したジルコンであってもこの事象は起こり得るという結果が与えられている.

3. 試料の準備手順と分析方法

本研究では, 南インドの花崗岩から分離した既に新原生代中期 (クリオジェニアン) の比較的均質な年代値が確認されているジルコン [$819 \pm 26\ \text{Ma}$ ($N=13$, 2σ 誤差表記); Sato et al., 2012] の U, Th, Pb の同位体組成を再調査した. 南インドは原生代末期の Gondwana 超大陸の形成に関係する広域的なグラニュライト相変成作用を被った地域であるが (例えば, Santosh et al., 2009), 本研究で使用した花崗岩のように原生代末期の年代を与えず, 新原生代中期だけを示すジルコンも時々報告される (Sato et al., 2011, 2012). 試料の準備手順として, 岩石試料を 80 mesh を通過するサイズまで碎き, 水場での椀かけ, 一旦乾燥させてネオジム磁石を用いた分離, ポリタングステン酸ナトリウム重液を用いた分離を行ない, ジルコンを抽出した. 30 粒のジルコンをエポキシ樹脂に埋めて固めて, 結晶表面を長軸の両端付近が剥き出しになるまで慎重に研磨して, 顕微鏡を用いて透過像と反射像を, 電子顕微鏡を用いて反射電子像とカソードルミネッセンス像を撮影した. これらの像を見て, 包有鉱物を避けて局所分析の場所を選んだ. 反射電子像が示す研磨した結晶表面の平均原子番号が (1) 均質なコア部分, (2) 均質なリム部分, 及び (3) 不均質 (組成累帯構造; 図 3) を示す部分をまたいで, 名古屋大学環境学研究科地球環境科学専攻に設置されている LA-ICPMS (Agilent 7700x ICPMS+ESI-Japan NWR213 レーザーアブレーションシステム) を用いて, $25\ \mu\text{m}$ のレーザー径で ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U を測定した. 分析条件の設定は, Orihashi et al. (2008) で記述された条件に従った. 標準試料として, NIST 610 ガラス (Pearce et al., 1997) と Nancy 91500 ジルコン (Wiedenbeck et al., 1995, 2004) を使用した. $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比の値として 137.818 が適用された (Hiess et al., 2012). 通常, ジルコンは燐灰石やゼノタイムなどの包有鉱物をしばしば含むので, ジルコン結晶内部に包有された微細な燐灰石を予期せず巻き込んで測定してしまった分析値を排除するために, ^{44}Ca の検出の有無を利用してスクリーニングした. その結果, 74 箇所 of 局所分析の内, ^{44}Ca の顕著なピークが見られたものは 33 箇所, 見られなかったものは 41 箇所であった (内訳: コア 4 箇所, リム 12 箇所, 組成累帯構造をまたいだ部分 25 箇所).

4. 結果

LA-ICPMS 分析とその後の ^{44}Ca の検出の有無によるスクリーニングを通過した分析値について, U, Th, Pb 同位体の分布を図 4 に与える. ジルコン結晶内部で U・Th と Pb の非調和分布が存在しないとき, 全ての分析値は直線的に並びアイソクロンを描くはずである. 分析の結果, 図 4 において, 組成が均質なコア部分とリム部分の分析値は $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ ペア (ウラン系列), $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$ ペア (アクチニウム系列), $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$ ペア (トリウム系列) の全てで, 測定された濃度の 10% と仮定して添えられたエラーバーの範囲内でアイソクロン上にプロットされた. 一方, 組成累帯構造をまたいで (図 3) 測定した結果でも多くの分析値がアイソクロン上に位置したが, 3 箇所の分析値 (分

析番号: 26, 27, 37) で異なる様子が確認された (図 4). 分析番号 26 と 27 では, ウラン系列とアクチニウム系列で 10 %のエラーバーの範囲内では互いの調和を示したものの, トリウム系列では ^{232}Th の測定値に格差が見出された. 分析番号 37 では, アクチニウム系列とトリウム系列でアイソクロンから大きく逸れる結果が与えられた. 今回の試験では比較的均質な新原生代中期の年代を示すジルコンの LA-ICPMS 分析が行なわれ, その結果, 組成帯構造をまたいで測定した 25 箇所の内の 3 箇所の分析値で弱い非調和分布が確認された. この結果をみると, 非調和分布が生じる頻度はそれほど高いとは言えない. 但し, この問題は未だ解決しておらず, 今後も様々なタイプ・年代を示すジルコンに対して調査を行ない, この事象について調べてゆく必要がある.

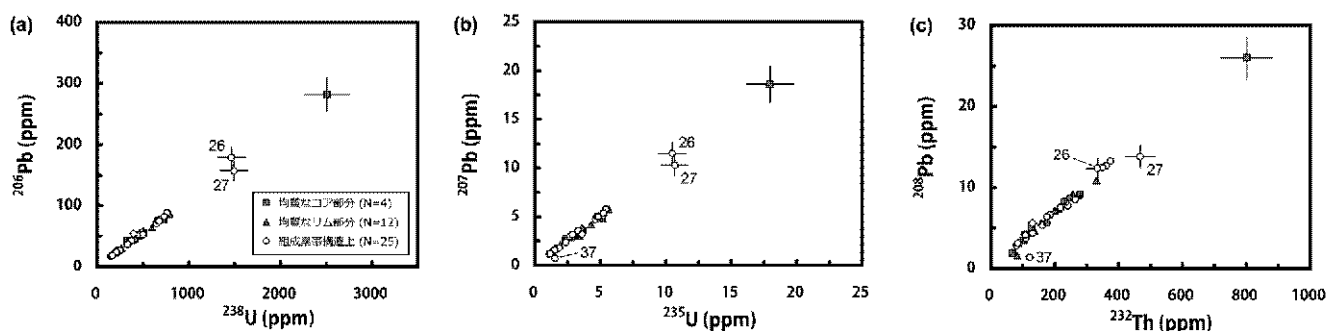


図 4. ジルコン結晶内部の U, Th, Pb 同位体の分布を示すアイソクロン図. (a) ^{238}U - ^{206}Pb ペア (ウラン系列). (b) ^{235}U - ^{207}Pb ペア (アクチニウム系列). (c) ^{232}Th - ^{208}Pb ペア (トリウム系列).

謝辞

本研究を行なうにあたり, 名古屋大学に所属する地質・岩石・地球化学系の研究者の方々から多くの議論・ご支援をいただいた. とくに, 加藤丈典准教授 (本学年代測定総合研究センター), 東田和弘准教授 (同博物館), 鈴木和博博士 (同名誉教授) からは多くのアドバイスをいただいた. 山本鋼志教授 (同環境学研究科) からは LA-ICPMS 分析の諸作法のご指導をしていただいた. 野崎ますみ博士 (同博物館) に SEM を用いたカソードルミネッセンス像撮影のためのマシンタイムを割り当てていただいた. 尚, 本稿で紹介した内容は, 平成 25 年度名古屋学年代測定総合研究センターの新研究創成経費を使用して行なった研究の成果である.

引用文献

- Carson, C.J., Ague, J.J., Grove, M., Coath, C.D. and Harrison, T.M. (2002) U-Pb isotopic behavior of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, east Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 287-310.
- Heaman, L.M., Bowins, R. and Crocket, J. (1990) The chemical composition of igneous zircon suites: implications for geochemical tracer studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1597-1607.
- Hiess, J., Condon, D.J., McLean, N. and Noble, S.R. (2012) $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. *Science*, 335, 1610-1614.
- Kusiak, M.A., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., Nemchin, A.A. and Clark, C. (2013) Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: implications for early Earth geochronology. *Geology*, 41, 291-294.

- McLaren, A.C., Fitz Gerald, J.D. and Williams, I.S. (1994) The microstructure of zircon and its influence on the age determination from Pb/U isotopic ratios measured by ion microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 993-1005.
- Orihashi, Y., Nakai, S. and Hirata, T. (2008) U-Pb age determination for seven standard zircons using inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with frequency quintupled Nd-YAG ($\lambda = 213$ nm) laser ablation system: comparison with LA-ICP-MS zircon analyses with a NIST glass reference material. *Resource Geology*, 58, 101-123.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R. and Chenery, S.P. (1997) A compilation of a new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, 21, 115-144.
- Romer, R.L. (2003) Alpha-recoil in U-Pb geochronology: effective sample size matters. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 481-491.
- Santosh, M., Maruyama, S. and Sato, K. (2009) Anatomy of a Cambrian suture in Gondwana: Pacific-type orogeny in southern India? *Gondwana Research*, 16, 321-341.
- Sato, K., Santosh, M., Tsunogae, T., Chetty, T.R.K. and Hirata, T. (2011) Subduction-accretion-collision history along the Gondwana suture in southern India: a laser ablation ICP-MS study of zircon chronology. *Journal of Asian Earth Sciences*, 40, 162-171.
- Sato, K., Santosh, M., Chetty, T.R.K. and Hirata, T. (2012) U-Pb zircon geochronology of granites and charnockite from southern India: implications for magmatic pulses associated with plate tectonic cycles within a Precambrian suture zone. *Geological Journal*, 47, 237-252.
- Suzuki, K. (1987) Discordant distribution of U and Pb in zircon of Naegi granite: a possible indication of Rn migration through radiation damage. *Geochemical Journal*, 21, 173-182.
- Suzuki, K. and Adachi, M. (1991) Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochemical Journal*, 25, 357-376.
- Tilton, G.R., Davis, G.L., Wetherill, G.W. and Aldrich, L.T. (1957) Isotopic ages of zircon from granites and pegmatites. *Transactions, American Geophysical Union*, 38, 360-371.
- Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., Von Quadt, A., Roddick, J.C. and Spiegel, W. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19, 1-23.
- Wiedenbeck, M., Hanchar, J.M., Peck, W.H., Sylvester, P., Valley, J., Whitehouse, M., Kronz, A., Morishita, Y., Nasdala, L., Fiebig, J., Franchi, I., Girard, J.-P., Greenwood, R.C., Hinton, R., Kita, N., Mason, P.R.D., Norman, M., Ogasawara, M., Piccoli, P.M., Rhede, D., Satoh, H., Schulz-Dobrick, B., Skår, Ø., Spicuzza, M.J., Terada, K., Tindle, A., Togashi, S., Vennemann, T., Xie, Q. and Zheng, Y.-F. (2004) Further characterisation of the 91500 zircon crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28, 9-39.
- Williams, I.S., Compston, W., Black, L.P., Ireland, T.R. and Foster, J.J. (1984) Unsupported radiogenic Pb in zircon: a cause of anomalously high Pb-Pb, U-Pb and Th-Pb ages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 88, 322-327.

日本語要旨

本研究では、南インド産の新原生代末期に形成した花崗岩から分離したジルコンに対して、その結晶内部の U・Th と Pb の非調和分布の有無・その頻度について調べるために LA-ICPMS 分析を行った。その結果、組成帯構造をまたいで測定した数箇所の分析値が弱い非調和分布を示した。