

高感度高分解能イオンマイクロプローブ(SHRIMP II)を用いた
U-Pb同位体年代分析
堀江憲路*

U-Pb isotopic dating
using a sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP II)
Kenji Horie*

* 国立極地研究所, National Institute of Polar Research

はじめに

1973年, Bill Compston教授を中心としたオーストラリア国立大学のグループは, Pb同位体を精密に分析することが可能な高感度二次イオン質量分析計(高感度高分解能イオンマイクロプローブ SHRIMP)の開発に着手した。彼らの成果は1983年にFroudeらが西オーストラリア・Narryer山地の始生代の変成岩から冥王代のジルコンを報告したことにより, 地球科学の表舞台に登場した(Froude et al., 1983)。1992年にSHRIMP IIが開発され, 翌年にCurtin工科大学に導入されて以降, 2012年現在でSHRIMP II(e), SHRIMP RG, SHRIMP SIを合わせて16台が稼働しており, 地質試料のみならず, 地球外物質や考古学試料, 古環境学への応用も行われている。これまでジルコンやチタン石, モナズ石, 燐灰石, ゼノタイム, ルチル, 褐簾石などのU-Pb年代分析に加え, 同位体比分析を含めた希土類元素分析, 酸素同位体比分析などを通じて有益な情報を提供してきた。SHRIMPは, 松田久教授が提案したデザイン(Matsuda, 1974)に基づき設計されており, 高質量分解能を達成しながらも高感度を維持できることを特徴とし, ジルコンのU-Pb年代分析に必要な試料の量は10 ng以下である。最初の論文報告がなされて29年が経過する現在に至っても, 地質年代を議論する上で不可欠な機器として幅広く認識されている。国立極地研究所では, 1999年に広島大学(1996年導入)に続き, 日本国内2台目のSHRIMPを導入した。

SHRIMPの現状

29年の歳月を経た現在も, SHRIMP本体の改良や分析手法の開発が精力的に行われている。分析試料の顕微鏡写真や組成像を操作用コンピュータに取り込むことにより, 分析点への移動が簡素化されている。分析点を事前予約することによ

り自動分析も可能となっている。自動分析中に試料ステージの滑りにより実際の分析点と予約位置との間にずれが生じて, 事前に記憶させた画像との照合により, ステージ位置の自動補正を行っており, 現在では2~3日程度の連続自動分析が可能である。また, インターネット経由での遠隔操作により, 世界中のどこからでも操作することができる。

有効な一次イオンビーム径は $>30\sim 5\ \mu\text{m}$ であり, 絞りにより段階的に調整できる。1%質量分解能 ~ 5500 において感度は $>18\ \text{cps/ppm/nA}$ であり, 1 Maよりも若いジルコンでも分析が可能である。現在, 一次イオンの加速電圧を調整することにより, さらに感度を向上させることが検討されている(Magee, 2011)。試料は25 mm径の樹脂で包埋するのが通常であるが, 35 mm径の樹脂試料の利用が可能となり, 分析領域が拡大するとともに, 試料ホルダーの縁部に由来するU-Pb間の分別効果も低減し, 分析精度も改善された(例えばNiihara et al., 2010)。

SHRIMPによるジルコンU-Pb同位体年代分析の現状

SHRIMPの改良と分析技術の向上に伴い, ジルコンU-Pb年代分析の精度は向上したが, 同時に確度を保障することが重要となってきた。SHRIMPでのU-Pb年代分析で用いられる標準試料は, 一般的に(1)対象鉱物と近似した化学組成・結晶性を持ち, (2)鉱物学的に純粋であり, (3) $5\ \mu\text{m}$ 以下の領域で, Pb/U比とPb/Th比がコンコールド(1%以下)であることを必要条件としている。現状での分析精度に似合う確度を保証するためには, Pb/U比のより均質な標準試料を準備することは当然のことながら, 未知試料と年代が類似した年代既知のジルコン(参考試料・二次標準試料)を参照しながら分析を行う, もしく

は標準試料または参考試料で未知試料の年代を挟み打つことが重要である。SHRIMPの開発当初からスリランカ産の巨晶SL3 (約550 Ma)やSL13 (572 Ma)を標準試料として用いてきた(Claoué-Long et al., 1995)。その後、CZ3 (564 Ma; Pidgeon et al., 1994)やAS-3, FC-1 (1099 Ma; Paces and Miller, 1993)等が用いられており、現在ではTEMORA2 (416.8 Ma; Black et al., 2004)が使用されることが多い。また、近年では分析機器内部でのPb同位体分別を考慮する必要性が指摘されており、始生代のジルコンのPb-Pb年代についてはOG-1を用いてPb同位体比を保証している(Stern et al., 2009)。

ジルコン分析の展望

U-Pb年代分析で用いる標準試料は、未知試料の推定年代と近似した年代を持つものを使用することが好ましい。日本列島の地質年代を網羅するには300 Ma程度から数10 Ma程度の標準試料ないし参考試料が必要であるが、上記の標準試料は400 Ma以前のもののみである。現在、AusZ2 (38.04 ± 0.19 Ma; Kennedy, 2010)が若いジルコンの標準試料として提案されており、今後も「若い」標準試料・参考試料が提案されることが期待される。一例として、富山県宇奈月地域の石英閃緑岩中のジルコンがある。当ジルコンは組成累帯構造を持つが、比較的均質なPb/U比を示す。そのU-Pb年代は191.3 ± 0.7 Maであり、200 Ma程度の参考試料として利用できる可能性がある。

現在、世界の潮流としてはジルコンのU-Pb年代分析に加え、希土類元素存在度分析や酸素同位体分析、Ti温度計、Li同位体比分析、Hf同位体比分析などを行うことにより、その形成論・年代論を深化させることに重点が置かれつつある。単一試料について多様な分析を行う上で、1つの分析での試料損傷を最小限に抑えることが重要である。また、1つの分析過程において、多様な元素を同時に分析することも重要である。一例として、U-Pb年代分析と同時にHf濃度を決定する手法がある。Hfはジルコンの特徴づけを行う上で重要な元素の1つであると同時に、近年ジルコンの形成温度との関係も指摘されており、詳細なマグマ過程を検証する上で重要な元素である(Lowery et al., 2006)。U-Pb年代と同時にHf濃度を決定することにより、詳細な年代議論ができることが期待される。元素の濃度決定では相対感度係数を用いることが一般的であるが、分

析機器や分析条件への依存性が高いことが問題となる。Hf濃度決定では、 $[Zr_2O+/Hf+]-[HfO+/Hf+]$ 間の相関を利用する。同様の手法は、SHRIMPでのU濃度決定に利用されており、分析機器・分析条件への依存性がより低いと考えられている。

引用文献

- Black L.P., Kamo S.L., Allen C.M., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Mundil R., Campbell I.H., Korsch R.J., Williams I.S. and Foudoulis C., 2004, Improved 206Pb/238U microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chemical Geology*, 205, pp. 115–140.
- Claoué-Long J.C., Compston W., Roberts J. and Fanning C.M., 1995, Two Carboniferous ages: a comparison of SHRIMP zircon dating with conventional zircon ages and 40Ar/39Ar analysis. In: Berggren, W.A., Kent, D.V., Aubrey, M.P., Hardenbol, J. (Eds.), *Geochronology Time Scales and Global Stratigraphic Correlation*. Society for Sedimentary Geology Special Publication, vol. 54. pp. 3–21.
- Froude D.O., Ireland T.R., Kinny P.D., Williams I.S., Compston W., Williams I.R. and Myers J.S. 1983, Ion microprobe identification of 4100–4200 Myr old terrestrial zircons. *Nature* 304, pp. 616–618.
- Kennedy A., 2010, An Eocene zircon standard. *International Association for Gondwana Research Conference Series* 10, pp. 41–42.
- Lowery L.E., Miller C.F., Wooden J.L., Mazdab F.K. and Bea F. 2006, Hf and Ti zoning in zircons: detailed records of magmatic processes. *Geophysical Research Abstracts* 8, EGU06-A-01258.
- Magee C., 2011, Low Impact Energy SIMS Using SHRIMP. 6th Biennial Geochemical SIMS Workshop, abstract. pp. 16.
- Matsuda H., 1974, Double focusing mass

- spectrometers of second order. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 14, pp. 219-233.
- Paces J.B. and Miller J.D., 1993, Precise U-Pb ages of Duluth Complex and related mafic intrusions, northeastern Minnesota: geochronological insights to physical, petrogenetic, paleomagnetic and tectonomagmatic processes associated with the 1.1 Ga midcontinent rift system. *Journal of Geophysical Research B* 98, pp. 13997-14013.
- Niihara T., Tachikawa O. and Horie K., 2010, New design megamount holder, application for extra terrestrial materials. *International Association for Gondwana Research Conference Series* 10, pp. 59-60.
- Pidgeon R.T., Furfaro D., Kennedy A.K., Nemchin A.A., van Bronswijk W. and Todt W.A., 1994, Calibration of zircon standards for the Curtin SHRIMP II, Eighth International Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, pp. 251.
- Stern R.A., Bodorkos S., Kamo S.L., Hickmann A.H. and Corfu F., 2009, Measurement of SIMS instrumental mass fractionation of Pb isotopes during zircon dating. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33, 145-168.