

213 nm Nd-YAG レーザーアブレーション ICP 質量分析装置を用いたジルコンの U-Pb 局所年代分析 : SHRIMP データとの整合性の検討

U-Pb zircon dating using Nd-YAG (213 nm) Laser ablation-ICP-MS, and evaluating the consistency with SHRIMP dating

勝部 亜矢* 早坂 康隆* 坂口 綾*
高橋 嘉夫*

Aya Katsube*, Yasutaka Hayasaka*,
Aya Sakaguchi* and Yoshio Takahashi*

2012年5月14日受付.

2012年6月23日受理.

* 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻
Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

Corresponding author; A. Katsube

Abstract: Laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a powerful tool for rapid and precise U-Pb zircon age dating. Here, we report U-Pb ages for detrital zircons determined using 213 nm Nd-YAG LA-ICP-MS analysis, and compare these results with those determined using a sensitive high-resolution ion microprobe (SHRIMP) to evaluate approaches for detrital zircon age dating during provenance analysis. Consistency of the system was assessed by measuring four well-characterized standard zircon samples (Plešovice, SL13, AS3, QGNG), with weighted mean measured $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of the samples only slightly offset from the reference ages and with acceptable MSWD values, barring the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age of the Plešovice zircon, which had a low ^{207}Pb signal intensity. Detrital zircon grains were re-measured by LA-ICP-MS to assess consistency between the LA and SHRIMP systems, with $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages for zircons older than 1000 Ma in excellent agreement with SHRIMP ages; typical offsets were between -3.9% and 0.3% . In addition, zircons younger than 1000 Ma had more accurate $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ than $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages. Both LA-ICP-MS and SHRIMP techniques produce results that are in excellent agreement, barring a few analyses that were affected by zircon heterogeneity or zoning.

Keywords: LA-ICP-MS, detrital zircon age dating, Nd-YAG, SHRIMP

はじめに

砕屑岩中にほぼ必ず含まれる砕屑性ジルコンは摩耗や変質を受け難く、その供給源となった母岩の年齢や岩系を知る手掛かりとなるため、堆積盆の後背地解析に威力を発揮する

(例えば、足立・鈴木, 1992; 鈴木ほか, 1997). Tsutsumi et al. (2000) では、高感度高分解能二次イオン質量分析計 (SHRIMP) を用いた砕屑性ジルコンの U-Pb 同位体年齢の測定から、秋吉帯錦層群と周防帯都濃層群の堆積年代の下限とその後背地の年代分布を明らかにした。しかし、例えば後背地に 20 の異なる年代要素が含まれる時、それらをもれなく識別するためには、100 粒子以上の測定が必要とされる (Dodson et al., 1988)。SHRIMP では標準的なジルコン U-Pb 同位体比測定に 1 ポイント約 20 分の時間を要し、大量測定には膨大な時間を要する。一方、1990 年代から実用化され始めた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) を利用したジルコンの U-Pb 同位体年代測定は、レーザーの短波長化による化学的、同位体的分別効果の低減や試料エアロゾルの導入効率の向上といった改良により、高精度の U-Pb 同位体測定を実現し (例えば、Hirata and Nesbitt, 1995, Orihashi et al., 2008)、1 ポイントの測定時間は数分で、短時間に多数の分析に適した手法として普及してきた (Fedo et al., 2003)。本論では、今日標準的な 213 nm Nd-YAG レーザーと四重極 ICP-MS を併用したシステムでのジルコン U-Pb 年代測定の結果を SHRIMP による結果と比較し、特に砕屑性ジルコンの供給源地解析における LA-ICP-MS の有用性を評価する。

分析機器

ジルコンの U-Pb 同位体年代分析には、広島大学理学研究科地球惑星システム学専攻設置の LA-ICP-MS と SHRIMP II を用いた。LA-ICP-MS システムはイオン誘導結合プラズマ質量分析計 Agilent 7500 (アジレント・テクノロジー) と 213 nm Nd-YAG レーザーシステム UP-213 (New Wave Research) を連結したものである。本システムは、キャリアーガスとして Ar, He, N₂ 混合ガスを用いており (Tanaka et al., 2007)、ジルコン年代測定に際し以下の 3 点の改良を行った。

1) 活性炭フィルターの装着 Ar ガス中には微量の水銀が含まれ、マススペクトル上で ^{204}Hg の ^{204}Pb へのピーク干渉は ^{202}Hg の信号強度をもとに補正を行っている。その見積り誤差を低減させるために、キャリアーガスラインに活性炭フィルター (Hirata et al., 2005) を設け、Ar ガスから Hg を吸着除去している。フィルター装着により、 ^{202}Hg のバックグラウンドでの信号強度は約 50 cps から数 cps に、アブレーション時でも約 70 cps から 20 cps に低下し、Hg 除去に効果が認められた。

Table 1. Operating conditions and data acquisition parameters used during LA-ICP-MS analysis.

Laser Ablation	
Instrument	: New Wave Reserch UP-213
Wavelength	: 213 nm (Nd-YAG)
Crater diameter	: 30 μm
Repetition rate	: 5 Hz
Energy density	: ca. 4 J cm^{-2}
ICP-MS	
Instrument	: Agilent 7500cs
Forward power	: 1350 W
Carrier gas	: Ar, He, N ₂
Ar gas flow rate	: 1.3-1.35 L/min
He gas flow rate	: 0.26 L/min
N ₂ gas flow rate	: 5.5 ml/min
Data acquisition protocol	: Time-resolved analysis
Detector mode	: Pulse counting
Instrument Sensitivity (²³⁸ U)	: 200 - 500 cps/ppm (on NIST 610 SRM) Back ground ca. 20 - 100 cps
Monitored signal	: ⁹¹ (Zr), ²⁰² (Hg, Pb), ²⁰⁴ (Pb), ²⁰⁶ (Pb), ²⁰⁷ (Pb), ²⁰⁸ (Pb), ²³² (Th), ²³⁸ (U)
Dwell time	: 0.1, 5, 50, 25, 50, 5, 10, 10 ms
Standard zircon	: FC1, 1099.0 Ma (Paces and Miller, 1993)

2) サンプルセルの改良 サンプルの輸送およびイオン化効率は熱伝導性の高い He ガス雰囲気下でのアブレーションで向上するとされる (Eggins et al., 1998 など) 一方、アブレーションセル内で低粘性の He ガスが不均質なガス流を形成し、レーザー照射位置で遅延時間やウォッシュアウト時間に違いが生じる。そのため、同一条件下での測定が必要となる標準試料を含む連続した分析において同形状の信号プロファイルを得ることが難しい。そこで、Hirata and Kon (2008) による小容積アブレーションセル (T120 Flushing cell) を導入した。アブレーションにより生じた試料エアロゾルのセル中での滞留を防ぐことで導入効率が向上し、He ガス雰囲気下でもアブレーション位置による信号プロファイルの違いはほとんど認められなくなった。

3) スタビライザーの装着 アブレーション時の U と Pb の化学分別は大きな問題となり、掘削深度の増加に伴い顕著になる (Hirata and Nesbitt, 1995; Eggins et al., 1998 など)。本システムでは、レーザー発振周波数を低く設定し (3~5 Hz) 掘削速度を抑えているが、発振間隔が開くことで信号に脈動を生じる (Fig. 1a)。そこで、輸送管の途中に Tun-heng and Hirata (2004) に示されたものと同じスタビライザーを設け、試料エアロゾルの脈動する流れをバッファーして安定的に導入できるようにした。その結果 ²³⁸U 信号強度の相対標準偏差 (RSD) は約 30% から 5% 以下に改善された (Fig. 1)。

測定方法

測定では ⁹¹Zr, ²⁰²Hg, ²⁰⁴Pb (²⁰⁴Hg), ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³²Th, ²³⁸U の信号をモニターする。⁹¹Zr は分析ポイントがジルコンであることの確認用である。まず 40 μm 径のレーザービームを数発照射して測定点表面を除染し、ウォッシュアウトに約 30 秒間待機して Pb のバックグラウンドの低下を確認後、ビーム径を 30 μm に変えて測定を開始する。測

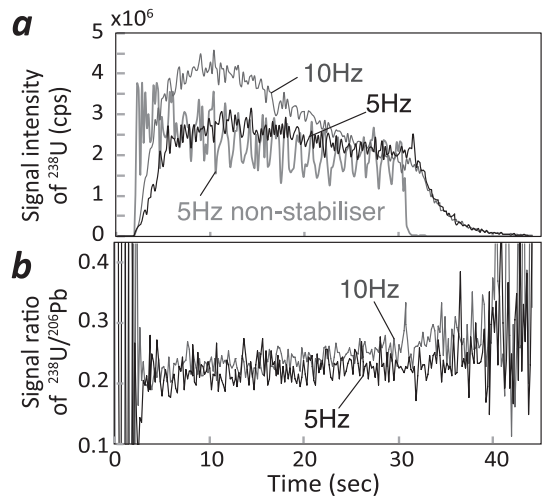


Fig. 1. Time profile of (a) ²³⁸U signal intensity and (b) ²³⁸U/²⁰⁶Pb ratio using a NIST SRM 610 glass standard and LA-ICP-MS analysis with a stabilized laser repetition rate of 5 and 10 Hz, and a non-stabilized rate of 5 Hz.

定は約 10 秒間のガスブランクと 30 秒間のレーザー照射時の信号データを併せて 1 データとし、測定試料 5 ポイントごとにジルコン標準試料を 2 ポイント測定する。本研究では、LA-ICP-MS, SHRIMP 共に、標準試料ジルコンとして FC1 (1099.0 Ma: Paces and Miller, 1993) を採用した。1 ポイントの測定時間は約 2 分間で、8 時間で標準試料ジルコンを含め 250 ポイント以上の測定が可能である。測定条件を Table 1 に示す。

データ解析は Pepi-AGE (Dunkl et al., 2008) を用い、ガスブランクの約 5 秒間をバックグラウンド範囲に、アブレーション開始から 5 秒後の約 12 秒間をデータ積算範囲として選択した。スパイク状の異常信号の除去は統計的アウトライザー機能を用い、未知試料の補正係数計算は標準試料測定結果の時間変化を線形に補間する Liner method を採用している。初期鉛は、²⁰⁴Hg 干渉補正後の ²⁰⁴Pb のカウント値と現在の平均鉛同位体比 (Stacy and Kramers, 1975) から本ソフトで補正している。また、Th/U 比は ²³²Th/²³⁸U から算出し、分析の最初と最後に 2 回ずつ測定した NIST SRM 610 の ²³²Th/²³⁸U 比の平均値を TIMS によるデータ (0.9866 ± 0.0018; Stern and Amelin, 2003) で規格化させる。

分析結果と考察

1. 4つの標準試料ジルコンにおける整合性

本システムを用い ID-TIMS (isotope dilution thermal ionization mass spectrometry) で詳細な年代が決定されている 4 つの標準試料ジルコン (Plešovice, SL13, AS3, QGNG) を測定検証した。Plešovice は ²⁰⁶Pb/²³⁸U 年代の加重平均 337.13 ± 0.37 Ma (95% confidence: Sláma et al., 2008), SL13 は ²⁰⁶Pb/²³⁸U 年代 572.1 ± 0.4 Ma (95% confidence: Claoué-Long et al., 1995), AS3 は ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 年代 1099.1 ± 0.5 Ma (95% confidence: Paces and Miller,

Table 2. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of four zircon standards analyzed using LA-ICP-MS with previously determined isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) ages.

Zircon Standard	Reference	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age	MSWD	offset	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age	MSWD	offset	Concordance age	MSWD	offset
Plešovice	<i>Slama et al. (2008)</i>	<i>337.13 ± 0.37 Ma</i>			-					
	This study	340.4 ± 3.1 Ma* N = 18	0.81	1.0% ^f	327 ± 18 Ma* N = 18	0.73	-3.0% ^f	340.2 ± 3.1 Ma** N = 18	2.6	0.9% ^f
SL13	<i>Claoué-Long et al. (1995)</i>	<i>572.1 ± 0.4 Ma</i>			<i>574 ± 7 Ma**</i>					
	This study	562.2 ± 9.2 Ma* N = 16	0.84	-1.7% ^f	574 ± 24 Ma* N = 16	1.16	0.0% ^f	565.1 ± 8.6 Ma** N = 16	0.53	-1.2% ^f
AS3	<i>Paces and Miller, (1993)</i>	-			<i>1099.1 ± 0.5 Ma*</i>					
	This study	1119 ± 13 Ma* N = 23	1.3	1.8% ^f	1104 ± 12 Ma* N = 23	0.85	0.4% ^f	1113.1 ± 8.5 Ma** N = 23	3.8	1.3% ^f
QGNG	<i>Black et al. (2003)</i>	<i>1842.0 ± 3.1 Ma</i>			<i>1851.6 ± 1.0 Ma**</i>					
	This study	1887 ± 23 Ma* N = 16	1.06	2.4% ^f	1858.3 ± 9.4 Ma* N = 16	1.02	0.4% ^f	1864 ± 10 Ma** N = 16	6.0	0.7% ^f

N, number of data for calculation. **Bold**, This study. *Italic*, referenced data. ^f, 95% confidence error. ^f, 2σ error.

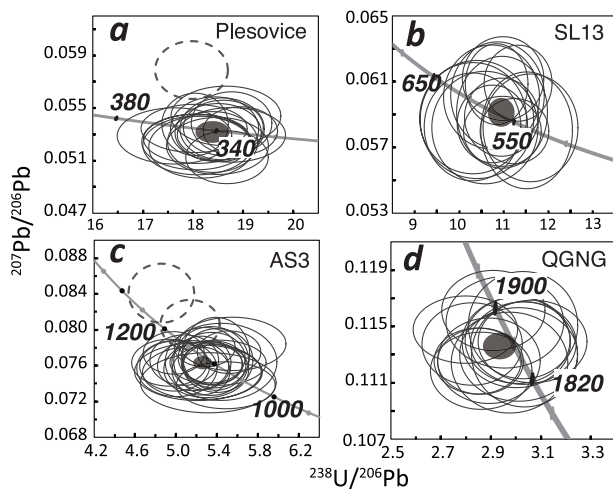


Fig. 2. U-Pb isotope Tera-Wasserburg concordia diagrams (open ellipses show 2σ uncertainties and are corrected for common Pb) for the four zircon standards analyzed during this study: (a) Plešovice, (b) SL13, (c) AS3, (d) QGNG. Filled ellipses represent the error range of concordia ages; dashed ellipses indicate analyses rejected from age calculations.

1993), QGNG はディスコーダントなデータを示し $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代と $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代はそれぞれ 1851.6 ± 1.1 Ma と 1842.0 ± 3.1 Ma (2σ: Black et al., 2003) が報告されている。Plešovice と SL13 は 1 粒子を AS3 と QGNG はそれぞれ 8 粒子と 6 粒子を用いた。分析結果と文献値とのオフセットを Table 2 に、測定データを Appendix 1 と Tera-Wasserburg 図 (Fig. 2) に示す。加重平均の誤差は 95% 信頼限界で示している。

Plešovice は、コンコーダント曲線から外れる 1 データを除く 18 ポイントについて $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代の加重平均 340.4 ± 3.1 Ma (MSWD = 0.81, オフセット = 1.0%) で文献値とよく一致し、各測定のばらつきも小さい。一方、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の加重平均は 327 ± 18 Ma (MSWD = 0.75, オフセット = -3%) となったが、これは ^{207}Pb の信号強度が不足して $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比がばらついたためと考えられる。

SL13 は 16 点すべてがコンコーディア曲線上にプロットされ、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代の加重平均 562.2 ± 9.2 Ma (MSWD

= 0.84, オフセット = -1.7%), $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の加重平均 574 ± 24 Ma (MSWD = 1.16, オフセット = 0%) で、文献値とよく一致する。各測定データはよく収束しており、SL13 が均質であることがわかる。

AS3 は $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比共に集中値から大きく外れた 2 データを除いた 23 ポイントで加重平均を計算した。 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の加重平均は 1104 ± 12 Ma (MSWD = 0.85, オフセット = 0.4%) で文献値とよく一致する。一方、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代は 1119 ± 13 Ma (MSWD = 1.3, オフセット = 1.8%) で、文献値に対し若干古い値を示した。AS3 は、SHRIMP 測定でも 1150 Ma を超える値とともに、粒子表面での Pb 損失やクラックにそった変質が報告されており (ともに Schmitz et al., 2003), 本解析で除外した 2 データを含め、変質した部分がデータに影響したと解釈した。

QGNG は、16 データから $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代と $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の加重平均は 1887 ± 23 Ma (MSWD = 1.06, オフセット = 2.4%) と 1858.3 ± 9.4 Ma (MSWD = 1.02, オフセット = 0.4%) となり、文献値と誤差範囲で一致する。 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比のばらつきやコンコーディア年代と文献値の不一致は、先行研究で指摘されている Pb 損失による U-Pb 比の不均質性 (Black et al., 2003) によると考えられる。

2. 砕屑性ジルコンにおける SHRIMP データとの比較

本システムは主に砕屑性ジルコンの年代分析を目的としている。そこで、SHRIMP で測定された砕屑性ジルコンサンプルを本 LA-ICP-MS システムで再測定し、ジルコン 1 粒子ごとの再現性を検証した。試料は、徳島県神山町に分布する秩父帯北帯 (KMY), 和歌山市南方の秩父帯南帯 (SCH-KII), 超丹波帯高槻層 (TK3), 丹波帯 II 型地層群 (TB2), 愛知県水窪地域の秩父帯南帯 (MSKNCH1) の中粒砂岩から分離した砕屑性ジルコンである。広島大学の SHRIMP II を用い約 30 μm のプローブ径で測定後、LA-ICP-MS 測定でそのプローブ痕上に同径のレーザーを照射して測定した。測定後に実際の照射位置とジルコン粒子の累帯構造の関係をカソードルミネッセンス (CL) 像で確認し、累帯構造をまたぐデータを省いた。結果を Table 3 に示す。

これらの試料は、SHRIMP の $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年齢で約 160~500 Ma と 1700~2500 Ma のジルコンに大別されることがわかった。若いグループのジルコンの $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年齢は ^{207}Pb のカウント不足から測定誤差が大きい、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年

Table 3. ²⁰⁶Pb/²³⁸U and ²⁰⁷Pb/²³⁵U ratios and calculated ages of detrital zircon samples measured using SHRIMP and LA-ICP-MS.

Name	SHRIMP										LA-ICP-MS										Offset	
	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U ppm	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U age	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb age	Th/U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U age	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb age	Th/U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U age	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb age	Th/U	6/38 age	7/6 age				
TB2-3	0.0263 ± 0.0005	0.0367 ± 0.0042	0.00113	289	167.2 ± 3.4	-	0.66	0.0261 ± 0.0014	0.0513 ± 0.0032	n. d.	166.0 ± 8.5	269 ± 152	0.65	-	-	0.49	6.2%	-0.7%				
SCHK11	0.0286 ± 0.0005	0.0470 ± 0.0014	0.00025	292	182.0 ± 3.2	-	0.52	0.0304 ± 0.0010	0.0539 ± 0.0040	0.00011	193.3 ± 6.3	367 ± 179	0.49	6.2%	-	0.46	-0.2%	-				
KMY-9	0.0290 ± 0.0004	0.0479 ± 0.0025	0.00045	240	184.1 ± 2.7	-	0.45	0.0289 ± 0.0008	0.0486 ± 0.0042	n. d.	183.8 ± 5.3	-	0.46	-0.2%	-	0.40	-4.7%	-				
SCHK14	0.0300 ± 0.0007	0.0532 ± 0.0012	-	349	190.8 ± 4.1	336 ± 102	0.52	0.0286 ± 0.0009	0.0513 ± 0.0053	0.00102	181.9 ± 5.6	-	0.40	-4.7%	-	0.40	-1.0%	37%				
KMY-4	0.0303 ± 0.0005	0.0495 ± 0.0005	0.00002	1080	192.3 ± 3.1	170 ± 47	0.40	0.0300 ± 0.0008	0.0508 ± 0.0021	n. d.	190.5 ± 5.3	232 ± 100	0.29	-1.0%	37%	0.60	-3.5%	-16%				
MSKNC2	0.0310 ± 0.0006	0.0524 ± 0.0010	-	478	196.9 ± 4.0	304 ± 84	0.55	0.0299 ± 0.0010	0.0513 ± 0.0031	n. d.	190.0 ± 6.0	255 ± 144	0.63	-3.5%	-16%	0.60	-1.7%	17%				
KMY-11	0.0314 ± 0.0004	0.0493 ± 0.0008	0.00013	765	199.2 ± 2.7	163 ± 74	0.86	0.0309 ± 0.0009	0.0499 ± 0.0028	n. d.	195.9 ± 5.6	191 ± 138	0.60	-1.7%	17%	0.63	-2.3%	-28%				
KMY-1	0.0319 ± 0.0005	0.0517 ± 0.0006	-	524	202.2 ± 2.9	274 ± 52	0.69	0.0311 ± 0.0009	0.0501 ± 0.0039	n. d.	197.6 ± 5.4	198 ± 190	0.73	-2.3%	-28%	0.38	-2.3%	26%				
KMY-6	0.0320 ± 0.0007	0.0497 ± 0.0007	0.00015	810	202.8 ± 4.6	180 ± 70	0.37	0.0312 ± 0.0007	0.0507 ± 0.0022	n. d.	198.2 ± 4.7	227 ± 105	0.38	-2.3%	26%	0.69	-1.8%	-				
KMY-15	0.0326 ± 0.0006	0.0424 ± 0.0036	0.00066	147	206.6 ± 3.9	-	0.71	0.0320 ± 0.0013	0.0584 ± 0.0081	n. d.	202.8 ± 8.0	545 ± 334	0.69	-1.8%	-	0.24	5.7%	32%				
TK3-17	0.0368 ± 0.0006	0.0502 ± 0.0009	0.00041	1412	233.0 ± 3.6	204 ± 87	0.50	0.0389 ± 0.0014	0.0516 ± 0.0036	n. d.	246.2 ± 8.7	270 ± 169	0.24	5.7%	32%	0.67	-3.2%	34%				
KMY-7	0.0374 ± 0.0006	0.0454 ± 0.0015	0.00040	428	236.9 ± 3.7	-	0.44	0.0379 ± 0.0011	0.0496 ± 0.0031	0.00072	239.9 ± 9.1	341 ± 172	0.24	-4.7%	-	0.81	0.1%	-				
TK3-19	0.0382 ± 0.0005	0.0472 ± 0.0015	0.00051	576	241.7 ± 3.3	-	1.28	0.0364 ± 0.0015	0.0533 ± 0.0038	n. d.	230.3 ± 9.1	341 ± 172	0.24	-4.7%	-	0.81	0.1%	-				
KMY-13	0.0410 ± 0.0014	0.0495 ± 0.0076	0.00216	66	259.3 ± 8.9	-	1.00	0.0411 ± 0.0016	0.0536 ± 0.0096	n. d.	259 ± 10	-	0.81	0.1%	-	0.51	3.0%	-20%				
TK3-18	0.0411 ± 0.0005	0.0514 ± 0.0004	0.00001	1152	259.8 ± 3.0	257 ± 34	0.46	0.0424 ± 0.0014	0.0502 ± 0.0021	n. d.	267.5 ± 8.4	206 ± 101	0.51	3.0%	-20%	0.67	-3.2%	34%				
MSKNC1	0.0412 ± 0.0007	0.0500 ± 0.0015	0.00029	718	260.5 ± 4.2	193 ± 142	0.43	0.0399 ± 0.0014	0.0514 ± 0.0026	n. d.	252.3 ± 8.4	259 ± 122	0.67	-3.2%	34%	0.28	-1.5%	77%				
TK3-23	0.0417 ± 0.0010	0.0492 ± 0.0009	0.00028	461	263.4 ± 6.1	157 ± 82	0.50	0.0411 ± 0.0015	0.0518 ± 0.0026	n. d.	259.5 ± 9.4	277 ± 121	0.28	-1.5%	77%	0.73	-7.2%	1.4%				
TK3-8	0.0421 ± 0.0005	0.0510 ± 0.0004	0.00004	746	266.1 ± 3.4	240 ± 33	0.58	0.0391 ± 0.0012	0.0511 ± 0.0023	n. d.	246.9 ± 7.3	243 ± 110	0.73	-7.2%	1.4%	0.48	0.0%	-				
TK3-4	0.0422 ± 0.0008	0.0460 ± 0.0026	0.00037	202	266.2 ± 4.9	-	0.48	0.0422 ± 0.0016	0.0494 ± 0.0042	n. d.	266 ± 10	-	0.48	0.0%	-	0.57	-4.7%	-				
TK3-7	0.0422 ± 0.0006	0.0479 ± 0.0021	0.00031	187	266.6 ± 3.8	-	0.71	0.0402 ± 0.0015	0.0547 ± 0.0052	0.00109	254 ± 10	400 ± 228	0.57	-4.7%	-	0.41	-4.7%	16%				
TK3-16	0.0425 ± 0.0008	0.0505 ± 0.0013	0.00029	294	266.6 ± 5.0	218 ± 119	0.42	0.0402 ± 0.0020	0.0512 ± 0.0040	0.00289	254 ± 13	252 ± 190	0.41	-4.7%	16%	0.48	-0.8%	56%				
KMY-10	0.0425 ± 0.0007	0.0517 ± 0.0004	0.00004	904	268.4 ± 4.4	272 ± 37	0.64	0.0422 ± 0.0009	0.0553 ± 0.0019	n. d.	266.3 ± 5.7	424 ± 80	0.48	-0.8%	56%	0.63	-2.5%	-18%				
TK3-10	0.0429 ± 0.0008	0.0596 ± 0.0044	-	266	270.9 ± 5.2	590 ± 323	0.68	0.0418 ± 0.0012	0.0568 ± 0.0039	n. d.	264.1 ± 7.5	486 ± 158	0.63	-2.5%	-18%	0.37	-2.3%	158%				
TK3-11	0.0433 ± 0.0005	0.0479 ± 0.0006	0.00015	871	273.2 ± 3.3	94 ± 62	0.39	0.0423 ± 0.0014	0.0510 ± 0.0023	n. d.	266.9 ± 8.6	241 ± 110	0.37	-2.3%	158%	0.36	-2.2%	333%				
TK3-11	0.0442 ± 0.0014	0.0483 ± 0.0007	0.00072	984	278.6 ± 8.4	112 ± 73	0.39	0.0432 ± 0.0013	0.0568 ± 0.0021	n. d.	272.4 ± 8.0	485 ± 84	0.36	-2.2%	333%	0.45	7.5%	-16%				
KMY-8	0.0728 ± 0.0005	0.0570 ± 0.0002	0.00001	550	452.9 ± 5.5	492 ± 19	0.50	0.0784 ± 0.0024	0.0551 ± 0.0022	n. d.	487 ± 15	415 ± 92	0.45	7.5%	-16%	0.81	3.1%	-3.9%				
KMY-12	0.3085 ± 0.0052	0.1182 ± 0.0009	0.00004	278	1733 ± 26	1929 ± 28	0.84	0.3195 ± 0.0070	0.1133 ± 0.0025	n. d.	1787 ± 34.4	1854 ± 40	0.81	3.1%	-3.9%	0.03	1.0%	-1.4%				
KMY-5	0.3404 ± 0.0086	0.1358 ± 0.0010	0.00001	950	1889 ± 41	2174 ± 25	0.07	0.3445 ± 0.0076	0.1334 ± 0.0025	n. d.	1908 ± 36.4	2143 ± 34	0.03	1.0%	-1.4%	0.20	-3.1%	0.3%				
TK3-16	0.3405 ± 0.0075	0.1147 ± 0.0010	0.00002	349	1889 ± 36	1875 ± 31	0.32	0.3284 ± 0.0076	0.1150 ± 0.0028	n. d.	1831 ± 36.8	1880 ± 44	0.20	-3.1%	0.3%	0.16	-6.3%	-0.9%				
TK3-15	0.3438 ± 0.0105	0.1149 ± 0.0009	0.00003	275	1905 ± 50	1878 ± 27	0.17	0.3191 ± 0.0083	0.1139 ± 0.0026	n. d.	1785 ± 40.7	1862 ± 42	0.16	-6.3%	-0.9%	0.03	-4.0%	-0.2%				
TK3-13	0.3484 ± 0.0041	0.1128 ± 0.0003	0.00002	2237	1927 ± 19	1844.7 ± 8.9	0.03	0.3322 ± 0.0073	0.1126 ± 0.0019	0.00000	1849 ± 35.5	1842 ± 31	0.03	-4.0%	-0.2%	0.26	-12%	0.0%				
TK3-14	0.3525 ± 0.0073	0.1127 ± 0.0010	0.00011	57	1946 ± 35	1844 ± 33	0.35	0.3052 ± 0.0076	0.1127 ± 0.0036	n. d.	1717 ± 37.8	1844 ± 59	0.26	-12%	0.0%	0.63	-2.7%	-2.1%				
KMY-2	0.3573 ± 0.0072	0.1144 ± 0.0005	-	113	1969 ± 34	1870 ± 17	0.61	0.3461 ± 0.0100	0.1119 ± 0.0032	n. d.	1916 ± 48.3	1830 ± 54	0.63	-2.7%	-2.1%	0.40	-0.4%	-6.9%				
TK3-17	0.3654 ± 0.0081	0.1285 ± 0.0006	0.00001	604	2008 ± 38	2078 ± 17	0.26	0.3636 ± 0.0145	0.1185 ± 0.0021	n. d.	1999 ± 69.1	1934 ± 33	0.40	-0.4%	-6.9%	0.25	-6.0%	-1.6%				
TK3-10	0.3795 ± 0.0048	0.1153 ± 0.0005	0.00003	248	2074 ± 23	1884 ± 17	0.54	0.3532 ± 0.0095	0.1133 ± 0.0026	n. d.	1950 ± 45.6	1853 ± 42	0.25	-6.0%	-1.6%	0.84	1.1%	4.8%				
TK3-18	0.4058 ± 0.0059	0.1337 ± 0.0019	0.00005	289	2196 ± 27	2147 ± 49	0.35	0.4108 ± 0.0173	0.1418 ± 0.0031	n. d.	2219 ± 79.3	2250 ± 39	0.84	1.1%	4.8%	0.31	-1.7%	-7.4%				
TK3-12	0.4752 ± 0.0100	0.1569 ± 0.0009	0.00004	71	2506 ± 44	2422 ± 20	0.47	0.3793 ± 0.0087	0.1412 ± 0.0042	n. d.	2073 ± 40.9	2242 ± 53	0.31	-1.7%	-7.4%							

Error: All error were calculated as 2 σ. Offset: (LA-ICP-MS age - SHRIMP age)/SHRIMP age. *: common Pb corrected data. n.d.: no data

Grey shaded data: The grey shaded data weren't used to make the plot Fig. 3a.

Sample preparation: Zircon grains were separated by crushing rock chips into powder below 250 μm in size with a jawcrusher and stampmill, followed by magnet and heavy liquid separation. Zircon grains were mounted in and then, polished by diamond paste until they were thinned approximately to half of the original thickness.

SHRIMP analysis: They were performed by a sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP II) at Hiroshima University. The procedures for U and Pb isotopic analysis are after Hidaka et al. (2002).

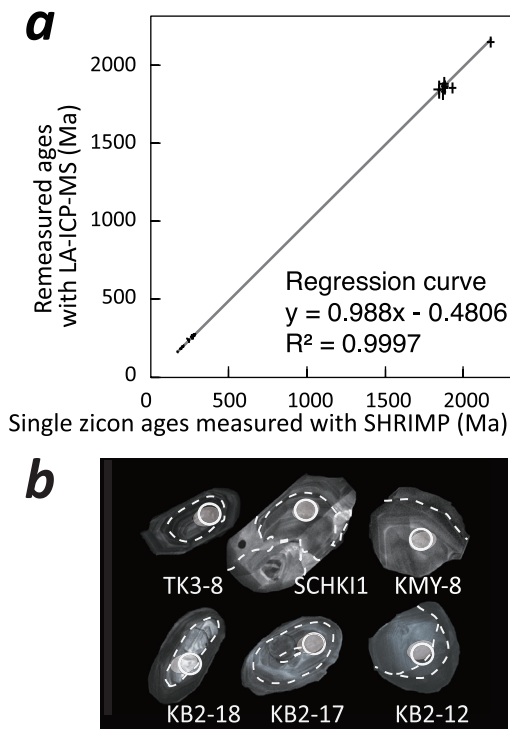


Fig. 3. Comparison of LA-ICP-MS and SHRIMP detrital zircon dating results, and features of the zircons omitted from age calculations. (a) Comparison of U-Pb ages for samples SCHK15, TK3-8, KMY-8, TB2-18, and TB2-12 determined by LA-ICP-MS and SHRIMP, showing agreement between the two techniques; note that ages less than 1000 Ma were determined using $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios, with other ages determined using $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. (b) Images of zircons omitted from the age calculations, showing LA-ICP-MS (open circles) and SHRIMP (filled ellipses) measurement spots on Cathodo luminescence images, indicating spatial relationships between measurements and zircon domain boundaries (shown as dashed lines).

年齢は 26 データ中 23 データで、各測定点の SHRIMP 測定結果に対する LA-ICP-MS 測定結果のオフセットは $\pm 6\%$ 以内と小さく測定誤差範囲で一致する。古いグループのジルコンは 11 データ中 8 データの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年齢はオフセットが -11.8 から $+3.1\%$ と大きい、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年齢では -3.9% から $+0.3\%$ でよく一致する。

両システムによる測定値が一致しなかった 6 粒子のうち KMY-8 以外は、累帯構造のドメイン境界近くを測定しており、レーザーでより深部まで掘削することで、異なる年齢ドメインを混合してサンプリングしたためと考えられる (Fig. 3b)。KMY-8 は測定範囲近くに不連続な累帯構造は確認できないが、ジルコンに内在する古いコアの影響を受けた可能性がある。得られた結果を総合すると、LA-ICP-MS と SHRIMP 測定の年齢不一致は、主に異なる年齢ドメインからなる試料の不均質性の影響が大きいと考えられる。

後背地解析で議論するジルコン 1 粒子ごとの年齢は、より分析誤差が小さく再現性のよい年代法で示す必要がある。ジルコンの U-Pb 年代測定では化学分別の影響が小さい

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代が有用であるが (Compston, 1996), 1000 Ma より若いジルコンについてはより誤差の小さい $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代を採用し、混合する手法が取られる (例えば, Griffin et al., 2004)。本システムでも 1099 Ma の AS3 では $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の再現性が良いが、572.1 Ma の SL13 では $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代の誤差は大きく、より若いジルコンに関しては $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代を採用するのが適していると考えた。試料の不均質性が予想される 6 粒子のデータを省き、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年齢と $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年齢を 1000 Ma を境に混合させ、SHRIMP による年齢を横軸に、LA-ICP-MS による年齢を縦軸にとった散点グラフ上の回帰直線は、傾き 0.988, R^2 値 = 0.9997 で良い相関を示した (Fig. 3a)。しかし、現状では空間分解能の不足によりジルコンの不均質性を考慮して測定結果を解釈する必要がある。後背地解析を目的とした碎屑性ジルコン年代測定のためには、より小径のビームで掘削深度を抑えた測定への改良が望まれる。

ま と め

広島大学の LA-ICP-MS ジルコン U-Pb 同位体年代測定システムを用いて、標準試料ジルコンの測定、および SHRIMP による測定との比較から本システムの整合性と再現性の検証を行った。

4 つの標準試料ジルコンのうち Plešovice (337.13 Ma) と SL13 (572.1 Ma) では $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代と文献値のオフセットが $+1.0\%$ ($N = 18$, $\text{MSWD} = 0.81$) と -1.7% ($N = 16$, $\text{MSWD} = 0.84$) で、AS3 (1099 Ma), QGNG (1948 Ma) では $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年代のオフセットが $+0.4\%$ ($N = 25$, $\text{MSWD} = 0.85$), $+0.4\%$ ($N = 16$, $\text{MSWD} = 1.02$) で、それぞれ文献値との整合性が確認された。

SHRIMP で測定した 35 の碎屑性ジルコン粒子のうち 500 Ma より若いジルコンは、26 粒子中 23 粒子のデータで $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年齢の SHRIMP 測定とのオフセットが $\pm 6\%$ 以内、1.7 Ga より古いジルコンは 11 粒子中 7 粒子の $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年齢についてオフセットが $\pm 5\%$ 以内で、よく一致した。両測定で年齢が一致しなかった粒子は、深さ方向で異なる年齢ドメインを混合してサンプリングした結果と考えられる。

1000 Ma より古いジルコンは $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年齢を、より若いジルコンは $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年齢を採用して、SHRIMP による測定値を横軸に、LA-ICP-MS による測定値を縦軸に比較すると、両測定値の回帰直線は、傾き 0.988, R^2 値 = 0.9997 と良い相関を示した。LA-ICP-MS を利用した本システムは十分に再現性があると言える。

謝 辞

京都大学の平田岳史教授には本システムの立ち上げ全般に、懇切丁寧な指導をいただき、独自に開発されたアブレーションセルとスタンダードジルコンの Plešovice を提供していただいた。京都大学の横山隆臣氏、坂田周平氏、国立科学博物館の堤之恭氏にはシステム構築やデータ解析法に関して有益な助言を頂いた。広島大学の寺田健太郎教授 (現大阪

大学), 大学院の神市智之氏には SHRIMP 測定に際し便宜を図っていただいた。本研究の経費に, 日本学術振興会特別研究員奨励費(課題番号: 23-7273)および同科学研究費補助金基礎研究(c) (No. 20540445)の一部を使用した。査読者の折橋裕二博士(東京大学地震研究所)と広島大学の日高洋教授からは原稿改善のため多くの貴重なご指摘を頂いた。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- 足立 守・鈴木和博(Adachi, M. and Suzuki, K.), 1992, 舞鶴帯北東部の上部トリアス系難波江層群砂岩中の碎屑性モナザイトおよびジルコンの年代(予報). 地質学論集(*Mem. Geol. Soc. Japan*), no, 32, 111–120.
- Black, L. P., Kamo, S. L., Williams, I. S., Mundil, R., Davis, D. W., Korsch, R. J. and Foudoulis, C., 2003, The application of SHRIMP to Phanerozoic geochronology; a critical appraisal of four zircon standards. *Chem. Geol.*, **200**, 171–188.
- Claué-Long, J. C., Compston, W., Roberts, J. and Fanning, C. M., 1995, Two Carboniferous ages: a comparison of SHRIMP zircon ages with conventional zircon ages and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis. *Geochronology, Time Scales, and Global Stratigraphic Correlation*, SEPM Special Publication, **54**, 3–21.
- Compston, W., 1996, SHRIMP: Origins, impact and continuing evolution. *Jour. R. Soc. Western Australia*, **79**, 109–117.
- Dodson, M. H., Compston, W., Williams, I. S. and Wilson, J. F., 1988, A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments. *Jour. Geol. Soc. London*, **145**, 977–983.
- Dunkl, I., Mikes, T., Simon, K. and von Eynatten, H., 2008, Brief introduction to the Windows program **Pepita: data visualization, and reduction, outlier rejection, calculation of trace element ratios and concentrations from LA-ICP-MS data**. In Sylvester, P., ed., *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course, **40**, 334–340.
- Eggs, S. M., Kinsley, L. P. J. and Shelley, J. M. G., 1998, Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.*, **127-129**, 278–286.
- Fedo, C. M., Sircombe, K. N. and Rainbird, R. H., 2003, Detrital Zircon Analysis of the Sedimentary Record. *Rev. Mineral. Geochem.*, **53**, 277–303.
- Griffin, W. L., Belousova, E. A., Shee, S. R., Pearson, N. J. and O'Reilly, S. Y., 2004, Archean crustal evolution in the northern Yilgarn Craton: U-Pb and Hf-isotope evidence from detrital zircons. *Precambrian Res.*, **131**, 231–282.
- Hidaka, H., Shimizu, H. and Adachi, M., 2002, U-Pb geochronology and REE geochemistry of zircons from Palaeoproterozoic paragneiss clasts in the Mesozoic Kamiaso conglomerate, central Japan: evidence for an Archean provenance. *Chem. Geol.*, **187**, 3–4, 79–293.
- Hirata, T., Iizuka, T. and Orihashi, Y., 2005, Reduction of mercury background on ICP-mass spectrometry for *in-situ* U-Pb age determinations of zircon samples. *Jour. Anal. Atom. Spectrom.*, **20**, 696–701.
- Hirata, T. and Kon, Y., 2008, Evaluation of the analytical capability of NIR femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Sci.*, **24**, 345–353.
- Hirata, T. and Nesbit, R. W., 1995, U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **59**, 2491–2500.
- 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($\lambda = 213 \text{ nm}$) Laser Ablation System: Comparison with LA-ICP-MS Zircon Analyses with a NIST Glass Reference Material. *Resour. Geol.*, **58**, 101–123.
- 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. *Jour. Geophys. Res. Solid Earth*, **98**, 13997–14013.
- Schmiz, M. D., Bowring, S. A., and Ireland, T. R., 2003, Evaluation of Duluth Complex anorthositic series(AS3) zircon as a U-Pb geochronological standard: New high-precision isotope dilution thermal ionization mass spectrometry results. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **67**, 3665–3672.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, D. J., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hanchar, J. M., Horstwood, M. S. A., Morris, G. A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M. N. and Whitehouse, M. J., 2008, Plešovice zircon-A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**, 1–35.
- Stacey, J. S., and Kramers, J. D., 1975, Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **26**, 207–221.
- Stern, R. A. and Amelin, Y., 2003, Assessment of errors in SIMS zircon U-Pb geochronology using a natural zircon standard and NIST SRM 610 glass. *Chem. Geol.*, **197**, 111–142.
- 鈴木和博・足立 守・与語節生(Suzuki, K., Adachi, M. and Yogo, S.), 1997, 美濃帯ジュラ紀砂岩中の碎屑性モナザイト粒子の CHIME 年代(総特集 日本列島の付加体堆積岩). 月刊地球(*Chikyu Monthly*), **19**, 135–139.
- Tanaka, K., Takahashi, Y. and Shimizu, H., 2007, Determination of rare earth element in carbonate using laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry: an examination of the influence of the matrix on laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry analysis. *Anal. Chim. Acta.*, **583**, 303–309.
- Tsutsumi, Y., Yokoyama, K., Terada, K., and Sano, Y., 2000, SHRIMP U-Pb dating of zircons in the sedimentary rocks from the Akiyoshi and Suo zones, Southwest Japan. *Jour. Mineral. Petrol. Sci.*, **95**, 216–227.
- Tunheng, A. and Hirata, T., 2004, Development of signal smoothing device for precise elemental analysis using laser ablation-ICP-mass spectrometry. *Jour. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**, 932–934.

以下の Appendix は, オープンファイルとして学会ホームページ上で公開しています。 < <http://www.geosociety.jp/publication/content0006.html> >

Appendix 1. LA-ICP-MS isotopic data for standard zircons (Plešovice, SL13, AS3, QGNG).