

JAEA 土岐地球年代学研究所の JEOL FE-EPMA —JXA-8530F— を用いた  
ジルコンの CHIME 年代測定

CHIME dating of zircon using JEOL JXA-8530F FE-EPMA at  
JAEA Toki Research Institute of Isotope Geology and Geochronology

柴田健二<sup>1\*</sup>・清水麻由子<sup>1</sup>・鈴木和博<sup>2</sup>  
Kenji Shibata<sup>1\*</sup>, Mayuko Shimizu<sup>1</sup>, Kazuhiro Suzuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本原子力研究開発機構 東濃地科学センター・<sup>2</sup> 名古屋大学年代測定総合研究センター

<sup>1</sup> Tono Geoscience Center, Japan Atomic Energy Agency

<sup>2</sup> Center for Chronological Research, Nagoya University

\*Correspondence author. E-mail: shibata.kenji@jaea.go.jp

**Abstract**

This paper outlines an optimized condition of the CHIME zircon and xenotime dating on the JEOL JXA-8530F FE-EPMA that is equipped with three R=100 mm and two R=140 mm wavelength-dispersive spectrometers. The R=100 mm spectrometer coupled with a large-sized PET crystal has the potential advantage of the count rate in the analysis of trace Pb. The disadvantage of the poor discrimination of U-Mz2 from Th-Mb was reduced by the correction. Effects of U-Mz1, Zr-Lg2,3, Pb-M4-O2, Pb-AM5 and Pb-M5-O3A on the background measurement were eliminated through selection of narrow interference-free windows. Reliability of the improved procedure was tested with zircon and xenotime in a sample of Tsubonosawa gneiss from Rikuzen-Takada, Iwate Prefecture. Zircon ages of 560-540 Ma and zoned xenotime ages of 460-440 Ma, 370-340 Ma and 230 Ma are compatible with isotopic ages and conventional CHIME ages. The improved CHIME dating on JXA-8530F FE-EPMA has shortened the measurement time to 1/3 of the conventional methods.

*Keywords: CHIME 年代測定; ジルコン; zircon; CHIME dating; Field Emission electron probe microanalysis (FE-EPMA)*

1. はじめに

ジルコンやゼノタイムは、普遍的に存在する鉱物であり、大きな組成変化や風化変質に対し安定である。また、年代情報を包含する特性を持つことから、堆積盆の後背地を解析するときに鍵となる鉱物である。EPMA を使ったジルコンやゼノタイムの年代測定 (CHIME 年代測定、Suzuki and Adachi, 1991) は、年代情報と組成情報を同時にもたらすので、後背地解析の強力な研究手法となり得る。しかし、CHIME 年代は測定が難しく、常套手法にはなっていない。CHIME 年代測定の成否は鉱物中の U、Th、Pb 含有量を正確に定量することにかかっているが、U、Th、Pb の特性 X 線は、相互の干渉のために、強度測定が容易ではない。従来、ローランド円の半径 (R) が 140 mm あるいは 160 mm の分光器を使用して、高波長分解能化で干渉の影響を軽減させてきた (Suzuki and Adachi, 1991; Jercinovic and Williams, 2005; Pyle et al., 2005; Suzuki and Kato, 2008)。高波長分解能化は、一般に、係数率を低下 (U、Th、Pb の M 線に対する固有応答が 0.5~1.0 cps/nA・wt%, Suzuki and Kato, 2008) させる。このような装置で白亜紀や新生代の年代を測定するには大きなプローブ電流とともに 2 時間超の計測が必要になり (Imayama and Suzuki, 2013)、後背地解析に必要な多数の碎屑粒子

の分析は非現実的となる。

近年の R=100 mm の分光器の計数率は従来機の数倍に達する。この分光器で Pb が測定できれば、CHIME 年代の計測時間を数分の 1 に短縮できる。我々は、日本原子力研究開発機構の東濃地科学センター土岐地球年代学研究所に導入された日本電子 (JEOL) 製の電界放出型電子線マイクロアナライザ (FE-EPMA) JXA-8530F の CHIME 年代測定への最適化を検討した。

## 2. JXA-8530F の概要

土岐地球年代学研究所の JXA-8530F はエネルギー分散型の分光器 1 台と波長分散型の分光器を 5 台装着している。波長分散型の分光器のうち 3 台は R=100 mm の H 型分光器であり、残り 2 台が R=140 mm の XCE 型分光器である。それぞれの分光器の分光結晶と X 線検出器の組合せは表 1 のとおりである。この組み合わせは、CHIME 年代測定という使用目的では、最適とは言えないが、EPMA が他の目的にも利用されていることを考慮して、変更しないことを前提にした。

表 1 JXA-8530F の分光器の構成

Ch	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5
分光器	H 形	XCE 形	XCE 形	H 形	H 形
分光結晶	TAPH	TAP	LiF	LiFH	LiFH
	LDE2H	LDE1	PET	PETH	PETH
検出器	GPCH	GPC	XPC	XPCH	XPCH

JEOL の EPMA は、X 線取り出し角が 40° で、分光結晶の回折角 ( $\theta$ ) の代わりに、L 値 (X 線源分光結晶までの距離、図 1) を採用している。回折角と L 値には

$$L = 2R \sin\theta$$

の関係がある。分光結晶の面間隔を  $d$  とすると、ブラッグ則は

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は自然数})$$

であるので、

$$L = (R/d) n\lambda$$

となって、L 値は波長に比例する。R=100 mm の分光器と R=140 mm の分光器では、当然、同じ波長に対する L 値が異なる。しかし、JXA-8530F では、H 型も XCE 型に変換した L 値で表示される。H 型は XCE 型より利用できる L 値の範囲 (波長範囲) が狭い。L 値の範囲 (分光結晶の駆動範囲) は XCE 型が 61.5 mm から 260 mm まで、H 型が 86.5 mm から 240.5 mm までである。

## 3. 測定元素

ジルコン (Zircon,  $ZrSiO_4$ ) とゼノタイム (Xenotime,  $YPO_4$ ) は I 41/amd の空間群に属する。両者は互いに固溶関係にあるが、その固溶範囲は天然の岩石中で共存している場合でも限定的である (Suzuki et al., 1992)。また、ジルコンやゼノタイムは、同じ結晶構造を持つハフノン (Hafnon,  $HfSiO_4$ )、コフィナイト (Coffinite,  $USiO_4$ )、トーライト (Thorite,  $ThSiO_4$ ) を数%から 20%ほど固溶する (Suzuki and Yogo, 1986)。更に、ゼノタイム成分の Y を置換して重い希土類元素が存在する。

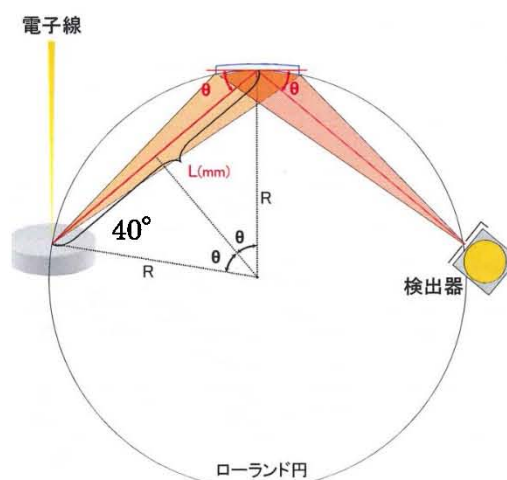


図 1 波長分散型 X 線分光器

ジルコンやゼノタイム中の La, Ce などの軽い希土類元素の量は EPMA の検出限界以下ないし 1000 ppm 程度である。重い希土類元素が Pb-M 線に干渉することはないが、マトリックス補正という意味では、オド・ハーキンス則で存在量の多い重希土類元素を分析元素に加えることが望ましい。

本研究では、ジルコンとゼノタイムの構成元素を Th, U, Pb, Si, P, Zr, Hf, Y, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu の 14 種と近似した。そして、実際の測定では 14 元素に加えて、Ca, K, S も定量することにした。Ca, K, S はジルコンやモナザイトの構造には入り難い元素であるが、これらが分析誤差を超える量で存在する分析点は、変質していたり、微細な他の鉱物を包有していたりして、年代測定には適さない (Geisler and Schleicher, 2000; Suzuki and Kato, 2008)。よって、これらを定量することとした。

従来の CHIME 年代測定では、2 次線の干渉を避けたり、ピーク計数とバックグラウンド計数の比 (P/B) の向上を図ったりするために、波高分析が使用されていた。しかし、波高分析モードは、計数率が低下するので、H 型分光器の利点を生かしきれない恐れがある。今回の検討では、全て、積算モードで実施した。また、計数率低下をもたらすコリメータも使用しないことにした。プローブの加速電圧は 15 kV、電流は 100 nA~200 nA の範囲である。

#### 4. トリウム・ウラン・鉛の測定

CHIME 年代測定に必須の測定元素である Th, U, Pb は相互に干渉し合い、また他の共存元素の干渉を受ける。そのため、真の特性 X 線強度を得るためには、予め干渉量を測定して干渉補正計数を求め、補正を行う必要がある。

Th の分析には Th-M $\alpha$  を使用する。これは PET で L=132.7 mm に出現する。Th-M $\alpha$  にはジルコンやゼノタイムに顕在する元素の干渉がない。H 型分光器でも、高角側の U-M3-N2 (L=138.8 mm) や低角側の Th-M $\beta$  (L=126.2 mm) と U-M $\alpha$  (L=125.5 mm) を避けて、バックグラウンド測定位置を設定することができる。U の分析には U-M $\alpha$  と U-M $\beta$  が利用できるが、U-M $\alpha$  には Th-M $\beta$ 、U-M $\beta$  には Th-M $\gamma$  と Th-M3-N4 の干渉がある。U を含まない Th 試料を同一分光器で測定すると、U-M $\alpha$  の検出位置では Th-M $\alpha$  計数の 1.3~1.7 % が計測され、U-M $\beta$  の検出位置では Th-M $\alpha$  計数の 0.5~0.6% が計測される。U-M $\beta$ /U-M $\alpha$  は約 0.72 であるので、干渉量から見ると U-M $\beta$  を測定する方が有利である。しかし、P/B では、U-M $\alpha$  (約 84、U-M $\beta$  は約 54) が有利である。多くのジルコンやゼノタイムは U>Th であるので、Th の干渉の影響は少ないと考えられる。計数率と P/B の大きい U-M $\alpha$  を XCE 型分光器で計測し、Th-M $\beta$  の干渉補正を行うようにした。

ゼノタイムは Y が主要構成元素であり、ジルコンも数%の Y を含むので、Y-L $\gamma$  (L=169.2 mm) とほとんど同じ波長の Pb-M $\alpha$  (L=169.5 mm) を分析

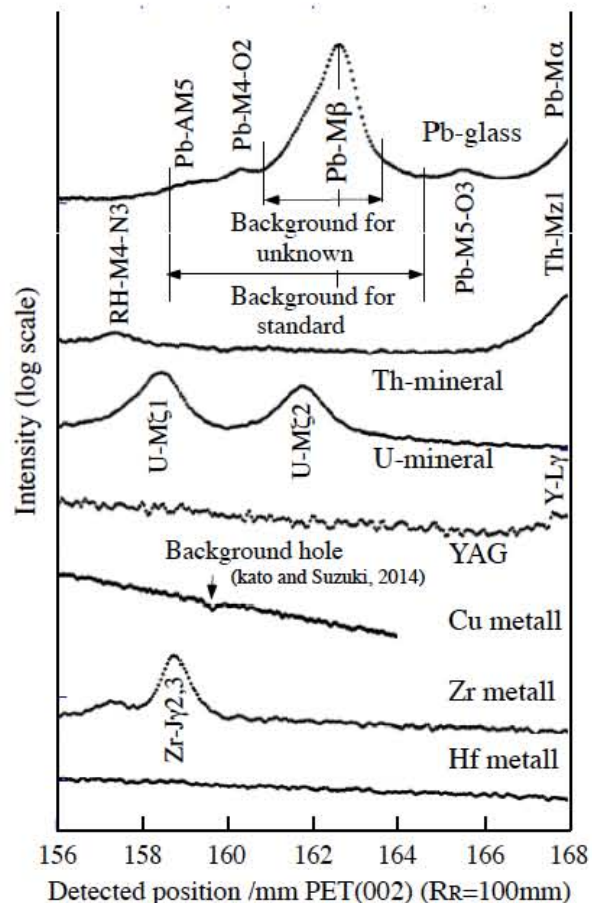


図2 H型分光器による Pb-M $\beta$ 領域の実測スペクトルと同じ波長領域の U, Th, Y, Zr, Hf のスペクトル。低エネルギー側の方が計数が高いことは、H型分光器で Pb-M $\beta$ 、Pb-M5-O3、Pb-M $\alpha$ が完全に分離できていないことを示唆する。

線にすることができない。Pb-M $\beta$  (L=162.6 mm) は U-M $\zeta$ 2 (L=161.8 mm) の干渉を受ける。そして、低角側に Pb-M4-O2 (L=160.3 mm)、バックグラウンドホール (Kato and Suzuki, 2014, L=159.7 mm、Pb-AM5 (L=158.7 mm)、Zr-L $\gamma$ 2,3 (L=158.7 mm)、U-M $\zeta$ 1 (L=158.4 mm)、Th-M4-N3 (L=157.3 mm) が存在し、高角側には Pb-M5-O3 (L=165.5 mm) が存在して、H型分光器では分離しきれない (図2)。ここでは、Pb の標準試料測定とジルコン・ゼノタイム測定でオフセット量を変えてバックグラウンドへの干渉を軽減した。ピークが分離しきれないことに起因するバックグラウンドの計数増はジルコン・ゼノタイムのバックグラウンド計数の1~3%程度であり、測定誤差より小さい。Pb-M $\beta$  に対する U-M $\zeta$ 2 の干渉は補正した。Pb を含まない U 試料で、Pb-M $\beta$  位置の計数は U-M $\alpha$  計数の 0.13~0.15% である。

##### 5. ジルコンとゼノタイムの測定条件および分析例

ジルコンとゼノタイムの測定条件を表2に示す。本測定条件での測定時間は、約15分である。Pbの検出限界はPbOとして約0.009%である。原理的には計測時間を長くすれば検出限界は向上する。しかし、JXA-8530Fは測定したX線計数を、積算時間に関係なく、1秒間あたりの計数(最少は0.1 cps)に換算するので、長時間の積算は計数の確度を上げるだけで、検出限界は変わらない。

表2 ジルコンとゼノタイムの測定条件

元素	Ch	分光器	分光結晶	X線	ピーク位置(mm)/ 積算時間 (s)	BGオフセット(mm)/積算時間(s)		干渉補正
						低角	高角	
Si	2	XCE	TAP	Ka	77.33 / 40	5.0 / 20	6.0 / 20	-
P	5	H	PETH	Ka	197.24 / 40	8.0 / 20	5.0 / 20	-
S	5	H	PETH	Ka	172.10 / 40	6.0 / 20	1.5 / 20	Zrの干渉補正
K	3	XCE	PET	Ka	119.87 / 40	3.5 / 20	1.0 / 20	Uの干渉補正
Ca	4	H	PETH	Ka	107.53 / 40	3.0 / 20	3.0 / 20	-
Y	4	H	PETH	La	206.64 / 40	3.5 / 20	7.5 / 20	-
Zr	3	XCE	PET	La	194.51 / 40	5.0 / 20	8.0 / 20	-
Hf	2	XCE	TAP	Ma	81.88 / 100	1.2 / 50	1.6 / 50	-
Pb	4	H	PETH	Mb	162.53 / 290	2.0 / 145	1.0 / 145	Uの干渉補正
Sm	3	XCE	LIF	La	152.99 / 80	1.0 / 40	1.0 / 40	-
Gd	5	H	LIFH	La	142.57 / 80	1.5 / 40	1.5 / 40	-
Dy	5	H	LIFH	La	133.06 / 60	1.0 / 30	1.5 / 30	-
Er	3	XCE	LIF	La	124.13 / 80	1.0 / 40	1.5 / 40	-
Yb	3	XCE	LIFH	La	116.30 / 60	1.0 / 30	1.6 / 30	Dyの干渉補正
Lu	5	H	LIFH	La	112.82 / 80	0.8 / 40	0.8 / 40	Dyの干渉補正
Th	5	H	PETH	Ma	132.59 / 100	2.0 / 50	2.0 / 50	-
U	3	XCE	PET	Mb	125.22 / 100	2.5 / 50	1.8 / 50	Thの干渉補正

岩手県陸前高田市に分布する壺ノ沢片麻岩中のジルコンとゼノタイムを表2の条件で分析した結果を表3に示す。ジルコンの分析値から算出される酸素原子4個あたりのSiとPの原子数は0.989(0.987+0.002)~1.003(0.999+0.004)で、全陽イオン数は1.989~2.01である。ゼノタイムでは、酸素原子4個あたりのPとSiの原子数が0.994(0.986+0.008)~1.014(1.000+0.014)で、全陽イオン数が1.993~2.005である。主要成分の割合がジルコンやゼノタイムとして妥当な範囲であるので、組成分析は正しく行われていると判断できる。

ThO<sub>2</sub>、UO<sub>2</sub>、PbO含有量から、全測定鉛が放射壊変起源と仮定して、年代を計算した。ジルコンの年代は560~540 Maである。この年代を与える3測点は、化学的な判別基準 (Geisler and Schleicher,

2000; Suzuki and Kato, 2008) として測定した  $\text{SO}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  が少ないので、閉鎖系と見なすことができる。従って、ジルコンの 560~540 Ma という年代はコンコードントであり、結晶あるいは再結晶の時期と考えられる。ゼノタイムも  $\text{SO}_3$  や  $\text{K}_2\text{O}$  が少ないので、その年代はコンコードントと判断できる。ゼノタイムの年代は 460~440 Ma, 370~340 Ma および 230 Ma である。

壺ノ沢片麻岩は 5 億年前以降の堆積岩が 4.4~4.3 億年前の変成作用を受けて生じ (Suzuki and Adachi, 1991; Watanebe et al., 1995)、約 3.5 億年前の氷上花崗岩と約 1.1 億年前の気仙川花崗岩 (Shibata, 1974) の貫入を受けている。閉止温度の高いジルコンの 560~540 Ma は堆積岩の後背地の年代と考えられる。ゼノタイムの 460~440 Ma は変成作用、370~340 Ma は氷上花崗岩が貫入した時の接触変成作用の年代に対比できる。230 Ma のゼノタイム年代は共存するモナザイトのリムの年代 (約 250 Ma, Suzuki and Adachi, 1991) に近い。

表3 壺ノ沢片麻岩中のジルコンとゼノタイムの分析結果

	碎屑ジルコン粒子 1			ゼノタイム粒子 1					ゼノタイム粒子 2		
$\text{SiO}_2$	31.999	31.584	32.020	0.221	0.280	0.387	0.422	0.607	0.187	0.328	0.193
$\text{HfO}_2$	1.258	1.214	1.145	0.036	0.049	0.049	0.037	0.042	0.048	0.066	0.048
$\text{ZrO}_2$	65.059	65.326	64.346	0.107	0.161	0.168	0.149	0.151	0.153	0.141	0.122
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.062	0.056	0.149	34.124	35.504	34.245	34.599	35.184	35.312	34.969	35.565
$\text{ThO}_2$	0.105	0.065	0.072	0.090	0.240	0.167	0.232	0.228	0.219	0.156	0.122
$\text{UO}_2$	0.158	0.123	0.136	0.902	0.797	0.772	0.770	0.792	0.684	0.609	0.532
$\text{PbO}$	0.015	0.011	0.012	0.056	0.056	0.041	0.043	0.042	0.034	0.031	0.018
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.060	0.089	0.168	41.453	41.912	40.395	40.115	41.520	41.605	40.518	42.331
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.011	0.022	0.046	0.439	0.409	0.509	0.424	0.430	0.484	0.768	0.494
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0.009	0.000	0.085	5.665	5.454	5.849	5.318	5.362	6.032	7.233	5.729
$\text{Er}_2\text{O}_3$	0.010	0.012	0.055	5.245	5.420	5.490	5.362	5.402	5.777	6.293	5.449
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0.002	0.000	0.013	7.596	7.501	7.038	7.163	7.412	7.342	6.868	7.310
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.002	0.000	0.014	2.556	2.512	2.230	2.379	2.513	2.391	2.124	2.399
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0.000	0.008	0.000	0.848	0.907	0.753	0.878	0.918	0.895	0.777	0.747
$\text{SO}_3$	0.031	0.036	0.040	0.004	0.005	0.018	0.017	0.009	0.010	0.009	0.005
$\text{CaO}$	0.012	0.021	0.008	0.124	0.128	0.151	0.147	0.117	0.114	0.094	0.110
$\text{K}_2\text{O}$	0.000	0.004	0.019	0.001	0.000	0.007	0.005	0.005	0.001	0.044	0.008
total	98.793	98.571	98.328	99.467	101.335	98.269	98.060	100.734	101.288	101.028	101.182
年代 (Ma)	560	550	540	440	460	360	370	360	360	340	230

## 6. まとめ

計数率の高い  $R=100$  mm の H 型分光器を装着した JEOL JXA-8530F FE-EPMA を用いて、適切なバックグラウンド測定位置の選択と共存元素からの干渉を補正することにより、ジルコンやゼノタイムの組成と年代を短時間で高精度に測定できることが明らかになった。本装置の標準ソフトは積算した X 線計数を最少単位が小数点一桁に換算して補正計算を行うので、桁落ちが起きる。数億年より若いジルコンやゼノタイムの CHIME 年代測定を行うためには、換算前の X 線計数を取り出せるように既存のソフトの改良が必要である。

## 謝辞

本研究で使用した装置 (JEOL JXA-8530F FE-EPMA) は、経済産業省資源エネルギー庁からの受託事業「地質環境長期安定性評価確証技術開発」の研究資金で整備したものである。記して感謝申し上げます。

## 引用文献

- Geisler, T., Schleicher, H., 2000. Improved U-Th-total Pb dating of zircons by electron microprobe using a simple new background modeling procedure and Ca as a chemical criterion of fluid-induced U-Th-Pb discordance in zircon. *Chemical Geology*, 163, 269-285.
- Imayama, T., Suzuki, K., 2013. Carboniferous inherited grain and age zoning of monazite and xenotime from leucogranites in far-eastern Nepal: Constraints from electron probe microanalysis. *American Mineralogist*, 98, 1393-1406.
- Jercinovic, M.J., Williams, M.L., 2005. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences and beam irradiation effects. *American Mineralogist*, 90, 526-546.
- Kato, T., Suzuki, K., 2014. 'Background holes' in X-ray spectrometry using a pentaerythritol (PET) analyzing crystal. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109(3), 151-155.
- Pyle, J.M., Spear, F.S., Wark, D.A., Daniel, C.G., Storm, L.C., 2005. Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages. *American Mineralogist*, 90, 547-577.
- Shibata, K., 1974. Rb-Sr geochronology of the Hikami granite, Kitakami mountains, Japan. *Geochemical Journal*, 8, 193-207.
- Suzuki, K., 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.
- Suzuki, K., Kato, T., 2008. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondwana Research*, 14, 569-586.
- Suzuki, K. and Yogo, S., 1986. Microprobe analyses of zircons in some granitic rocks with special reference to the distribution of uranium. *Bull. Nagoya Univ. Museum*, No.2, 27-53.
- Suzuki, K., Adachi, M., Yamamoto, K., Nakai, Y., 1992. Intra-grain distribution of REE and crystallization sequence of accessory minerals in the Cretaceous Busetsu Granite at Okazaki, central Japan. *Geochemical Journal*, 26, 383-394.
- Watanabe, T., Fanning, C.M., Uruno, K., Kano, H., 1995. Pre-Middle Silurian granitic magmatism and associated metamorphism in northern Japan: SHRIMP U-Pb zircon chronology. *Geological Journal*, 30, 273-280

## 日本語要旨

日本電子製の FE-EPMA (JXA-8530F) を使って、CHIME 年代測定の測定条件の最適化を行った。CHIME 年代測定には、必須の測定元素である Th、U、Pb の特性 X 線は、互いに干渉し合うため、干渉補正を行う必要がある。また、各元素のバックグラウンド測定位置の設定も測定精度に大きく影響を与える。本研究では、測定に使用する分析線（特性 X 線）の選択や、干渉する特性 X 線の強度を測定し干渉補正係数を求めて干渉補正を行った。バックグラウンドの測定位置は、スペクトルをとり、他の元素の特性 X 線の影響のない位置で設定した。今回作成した測定条件の測定時間は 1 試料あたり約 15 分である。この測定条件を用いて南部北上帯の壺ノ沢片麻岩のジルコンとゼノタイムを測定し、年代値を求めた。本試料が、後背地の火成作用を受けたのが、約 5~20 億年前、変成作用は約 4.4 億年前、さらに熱変成を受けたのが 3.5 億年前と 2.5 億年前と報告されており、今回の測定値も同程度の年代が得られた。従って、測定条件の妥当性が確認されたと判断できる。