

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654174

研究課題名(和文) X線スペクトルを用いた状態分析による新しいCHIME年代測定の高精度化の試み

研究課題名(英文) New EPMA technique using X-ray emission spectra to improve accuracy of the CHIME dating

研究代表者

加藤 丈典 (Kato, Takenori)

名古屋大学・年代測定総合研究センター・准教授

研究者番号：90293688

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：名古屋大学で独自に開発されたサブグレイン非破壊地質年代測定法であるCHIME年代測定法やLA-ICP-MS・SIMSによるジルコン・モナザイトのU-Th-Pb系・U-Pb系年代測定の信頼性を向上させるため、鉛の移動の問題を解決する新しい分析手法を開発した。

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による珪素やリンの状態分析を行うことにより、結晶構造が損傷を受けている可能性のある部位を検出することに成功した。インド及び愛知県三河地方に産するジルコン結晶に応用したところ、損傷の可能性のある部位と無い部位を分けることができた。今後、実際の年代測定と併用できるように実用化する必要がある。

研究成果の概要(英文)：New technique for detection of possibly discordant point on zircon and monazite was developed to improve accuracy of subgrain geochronology including CHIME dating, LA-ICP-MS and SIMS dating.

Electron probe microanalysis of Si and P can detect possible broken crystal structure of zircon and monazite. Broken crystal structure implies the possibility of Pb movement, which violates the assumption of U-Pb and U-Th-Pb dating. This new technique has been applied to zircon from India and Japan, and showed that non-destructive detection of broken crystal structure is available using electron probe microanalysis.

研究分野：地質年代学

キーワード：CHIME年代測定 電子プローブマイクロアナライザー(EPMA) discordance エックス線分光分析 状態分析 ジルコン モナザイト ウラン・トリウム・鉛

1. 研究開始当初の背景

CHIME年代測定法は、名古屋大学で考案されたU-Th-Pb系サブグレイン地質年代測定法である。電子プローブマイクロアナライザー(E P M A)を用いてU, Th, Pbを定量分析することにより、1ミクロンから数ミクロン程度の極微小領域の年代測定が可能である。現在では、新生代のモナズ石の年代測定も可能になっている(Imayama et al., 2013; Maw Maw Win et al., 投稿中)。

CHIME年代測定法は同位体比を測定せず化学組成により年代測定を行うため、ディスクォダンスの問題を直接検出することが不可能である。代表者はZheng et al. (2007)やSuzuki & Kato (2008)において、試料の損傷や化学量論的な検討によりモナズ石のディスクォダンスを検出する手法を提唱した。直接的なディスクォダンス検出ではないものの、モナズ石については、極めて効果的であることが経験的に示されている(Suzuki & Kato, 2008)。一方、ジルコンについては、鉱物化学的指標を用いる方法を提唱しているが、モナズ石ほど明確なものではなかった。

また、Tilton et al., (1957)、Schärer & Allègre (1982)、Suzuki (1987)及びKusiak et al. (2013)により、年代測定の前提である開放系の仮定がミクロンスケールで成立していないことが指摘されている。特に、Kusiak et al., (2013)は二次イオン質量分析計(SIMS)を用いた同位体マッピングにより、ミクロンスケールで鉛の移動が生じていることを示した。これは、ミクロン・サブミクロンスケールのサブグレイン年代測定の信頼性に大きく影響を与えるため、正確なサブグレイン地質年代測定を行うには、その解決法を早急に開発する必要があった。

2. 研究の目的

CHIME年代測定に限らず、年代測定では基本的に測定試料が閉鎖系であることを前提としている。この前提が成立しない時にディスクォダンスが発生することに着目し、閉鎖系の前提が成立していない可能性を検出する手法を開発することにした。ジルコンやモナズ石において閉鎖系の仮定が成立しない、すなわち、元素の移動が生じる原因として、放射性元素の崩壊やウランの自発核分裂に起因する試料の損傷が原因になっている可能性が指摘されている(Suzuki, 1987; Carson et al., 2002; Romer, 2003など)。そこで、閉鎖系の仮定が成立していない可能性のある部位の検出方法として、E P M Aを用いた発光エックス線スペクトルによる状態分析により結晶構造の損傷を用いることにした。E P M Aを用いれば非破壊分析が可能であるため、CHIME年代測定のみならず、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析(LA-ICP-MS)やSIMSを用いた年代

測定にも応用可能な検出法となると予測した。すなわち、事前にE P M Aにより年代測定の仮定が成立していない部位を除外してサブグレイン年代測定を行うことにより、信頼性の高い年代が得ることが可能になる。

3. 研究の方法

ジルコン及びモナズ石を用い、エックス線発光スペクトルを詳細に検討し、年代測定に応用可能なスペクトルを決定した。その際微小なスペクトルも候補とするため、分光器の特性や、「バックグラウンド・ホール」といった、分光結晶の性質による問題も検討した(Kato & Suzuki, 2014)。

ジルコン及びモナズ石の分析は、名古屋大学年代測定総合研究センターの日本電子株式会社製JCXA-733で実施した。ジルコンについては、釜山国立大学のフランス・カメラ社製SX-100も用いて行った。加速電圧及び照射電流は、通常のCHIME年代測定と同等の、15 kV、200 nAとした。

まず、分光器の可動範囲全域でスペクトルを取得した。そして、(1)結晶構造の損傷を検出できる可能性のある波長領域を明らかにし、(2)バックグラウンド・ホールのような、スペクトル形状の解析に支障の生じる可能性のある部分を特定した。

ジルコンやモナズ石のスペクトルを状態分析に用いる際、Si K線、PK線、YL線、Zr L線及びHf M線が隣接している。また、Si K α 線の低エネルギー側にU N線が存在する為、Uを多く含む試料で問題が発生する可能性があることが明らかになった。

4. 研究成果

分光結晶のPET(ペンタエリスリトール)について市販のE P M Aの分光器の駆動範囲には33か所でバックグラウンド・ホールの問題が発生しうることが明らかになった。本研究及びDovonan et al. (2011)から、バックグラウンド・ホールの影響は分光器ごとに異なることも明らかになった(Kato & Suzuki, 2014)。

バックグラウンド・ホールの問題を避けることと、及び、ケイ酸塩鉱物であるジルコンとリン酸塩鉱物であるモナズ石の結晶構造の損傷を検出する目的を考慮し、Si及びPのK殻イオン化に起因するエックス線を用いることが適切であると判断した。ジルコン中のSiは他の元素の妨害を受けないエネルギーの発光エックス線が存在するが、モナズ石中のPについてはYなど他の元素の影響を受けない発光エックス線は存在しないことが明らかとなった。そのため、モナズ石のPK殻イオン化に起因する発光エックス線スペクトル形状の解析においては、他の元素、特にYの特性エックス線をバックグラウンドとして取り扱う処理が必要である。

JCXA-733とSX-100で取得したスペクトル

を比較すると、以下のことが判明した。

- (1) 日本電子製 E P M A では、実質的に PET のみで使用可能であり、TAP は分解能が悪く発光スペクトルを詳細に解析することができない。
- (2) カメカ製 E P M A では TAP (フタル酸タリウム) でも解析に耐えることのできる分解能の発光スペクトルを取得可能である。

これは、ローランド円の半径が日本電子製 E P M A では 140 mm であるのにたいし、カメカ製 E P M A では 160 mm であることによると考えられる。

原生代及び白亜紀のジルコン粒子で Si K 殻イオン化に伴う発光エックス線スペクトル取得したところ、SiO₄ 四面体構造の損傷を示唆するスペクトルが得られた。白亜紀のジルコンは、原生代のジルコンに比べて損傷している部位は少なかった。

以上のことから、E P M A を用いて結晶構造の損傷を非破壊で検出する手法が開発できたと考えられる。開発した手法を用いてサブグレイン年代測定の正確さを向上させていくために、今後は

- (1) CHIME、LA-ICP-MS 及び SIMS による年代測定を実施する前に非破壊でマッピング分析による結晶構造損傷の検出手法
- (2) E P M A による CHIME 年代測定と同時に結晶構造の損傷を検出する手法

の実用化を実施していく必要がある。

(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.
- Donovan, J.J., Lowers, H.A. and Rusk, B.G. (2011) Improved electron microanalysis of trace elements in quartz. *American Mineralogist*, 96, 274 – 282.
- Imayama, T. and 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.
- Kato, T. and Suzuki, K. (2014) ‘Background holes’ in X-ray spectrometry using a pentaerythritol (PET) analyzing crystal. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109, 151 – 155.
- Kusiak, M. A., Whitehouse, M. J., Wild, 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.
- Romer, R.L. (2003) Alpha-recoil in U-Pb geochronology: Effective sample size matters. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 481 – 491.
- Schärer, U. and Allègre, C. J. (1982) Uranium-lead system in fragments of a single zircon grain. *Nature*, 295, 585 – 587.
- 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.
- Tilton, G. R., Davis, G. L., Wetherill, G. W. and Aldrich, L. T. (1957) Isotopic ages of zircon from granites and pegmatites. *Transactions of American Geophysical Union*, 38, 360 – 371.
- Zheng, C.-Q., Kato, T., Enami, M. and Xu, X.-C. (2007) CHIME monazite ages of metasediments from the Altai orogeny in northwestern China: Devonian and Permian ages of metamorphism and their significance. *Island Arc*, 16, 598 – 604.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

- (1) 加藤文典・榎並正樹 (2013) CHIME の現状と利用 (2012 年度) 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXIV, 25 - 28, 査読無.
- (2) Ishwar-Kumar, C., Windley, B.F., Horie, K., Kato, T., Hokada, T., Itaya, T., Yagi, K., Gouzu, C. and Sajeev, K. (2013) A Rodinian suture in western India: New insights on India-Madagascar correlations. *Precambrian Research*, 236, 227 - 251, 査読有. (doi: 10.1016/j.precamres.2013.07.023)
- (3) 田中剛・加藤文典 (2013) Allende 隕石マトリクス中に 56.7 億年の年代を持つ先太陽系 Ba(Ti・Th)O₃ 微粒子の発見 (日本地球化学会 60 周年記念企画 2043 年の「地球科学」想定論文集). *地球化学*, 47, 171 - 179, 査読有.
- (4) Kato, T., Jeon, M.-J. and Cho, D.-L. (2013) Validation of physical parameters in quantitative electron probe microanalysis (EPMA) Part I - mass attenuation coefficients. *Journal of Earth and Planetary Sciences Nagoya University*, 60, 1 - 91, 査読有.
- (5) Kato, T., Jeon, M.-J. and Cho, D.-L. (2013) Validation of physical parameters in quantitative electron probe microanalysis (EPMA) Part II - mean ionization potential. *Journal of*

- Earth and Planetary Sciences Nagoya University, 60, 93 - 100, 査読有.
- (6) Reexamination of kimuraite: the occurrence of lanthanite in the cleavages of kimuraite. Jiao, W., Kawabe, I. and Kato, T. (2013) Journal of Earth and Planetary Sciences Nagoya University, 60, 101 - 110, 査読有.
- (7) Sato, K., Minakawa, T., Kato, T., Maki, K., Iwano, H., Hirata, T., Hayashi, S. and Suzuki, K. (2014) Behavior of rare elements in Late Cretaceous pegmatites from the Setouchi Province, Inner Zone of Southwest Japan. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 109, 28 - 33, 査読有. (doi:10.2465/jmps.130620d)
- (8) 加藤丈典・榎並正樹・佐藤桂 (2014) CHIME の現状と利用(2013 年度). 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXV, 40 - 43, 査読無.
- (9) Kato, T. and Suzuki K. (2014) 'Background holes' in X-ray spectrometry using a pentaerythritol (PET) analyzing crystal. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 109, 151 - 155, 査読有. (doi:10.2465/jmps.131010)
- (10) 加藤丈典・榎並正樹・佐藤桂 (2015) CHIME の現状と利用(2014 年度). 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXVI, 23 - 26, 査読無.
- [学会発表](計 18 件)
- (1) 加藤丈典 (2012) 低加速電圧条件での CHIME 年代測定, 日本鉱物科学会 2012 年年会, 京都大学, 2012 年 9 月 19 日~21 日.
- (2) 加藤丈典・榎並正樹・佐藤桂 (2013) CHIME の現状と利用, 第 25 回年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学, 2013 年 1 月
- (3) 加藤丈典・渡邊正和 (2013) サブミクロン CHIME 年代測定法の開発に向けて. 第 25 回年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学, 2013 年 1 月
- (4) 加藤丈典・渡邊正和 (2013) サブミクロン CHIME 年代測定法の開発. 変成岩などシンポジウム 2013.
- (5) 加藤丈典 (2013) サブミクロン CHIME 年代測定法の開発. 日本地球惑星科学連合 2013 年大会.
- (6) 加藤丈典・鈴木和博 (2013) 波長分散型分光器におけるバックグラウンド・ホール: PET (002) 面の場合. 日本鉱物科学会 2013 年年会.
- (7) 佐藤桂・加藤丈典・束田和弘・鈴木和博 (2013) 南インド産花崗岩のジルコン結晶内部の U-Th-Pb 分布. 日本鉱物科学会 2013 年年会.
- (8) 加藤丈典・榎並正樹・佐藤桂 (2014) CHIME の現状と利用 (2013 年度). 第 26 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学.
- (9) 加藤丈典・Jeen, M.-J.・Cho, D.-L. (2014) EPMA 定量分析で用いられるパラメーターの検討. 第 26 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学.
- (10) Maw Maw Win, Kato, T. and Enami, M. (2014) Petrological and Chronological Studies on the Mogok metamorphic rocks of central Myanmar. 第 26 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学.
- (11) Kato, T., Jeen, M.-J. and Cho, D.-L. (2014) Validation of physical parameters in quantitative EPMA. 変成岩などシンポジウム (2014)
- (12) Maw Maw Win, Enami, M. and Kato, T. (2014) Petrological and Chronological studies on the Mogok metamorphic rocks of central Myanmar. 変成岩などシンポジウム (2014)
- (13) 加藤丈典・Jeen, M.-J. and Cho, D.-L. (2014) EPMA 定量分析における質量吸収係数の検討. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会.
- (14) 佐藤桂・亀井淳志・南雅代・浅原良浩・加藤丈典 (2014) 西南日本内帯・因美併入岩類の花崗岩類の記載岩石学的・地球化学的研究. 日本地球惑星科学連合 2014 年大会.
- (15) 加藤丈典・Cho D.-L.・Jeen, M.-J.・佐藤桂 (2014) EPMA を用いた CHIME 年代測定における X 線の干渉補正の評価. 日本鉱物科学会 2014 年年会, 熊本大学.
- (16) 佐藤桂・亀井淳志・南雅代・浅原良浩・加藤丈典 (2014) 西南日本内帯東部因美併入岩類の花崗岩類の Sr, Nd 同位体組成. 日本鉱物科学会 2014 年年会, 熊本大学.
- (17) 加藤丈典・榎並正樹・佐藤桂 (2015) CHIME の現状と利用 (2014 年度). 名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学.
- (18) 加藤丈典 (2015) テロとの戦い: ジルコン年代救出作戦. 変成岩などシンポジウム(2015), 神戸市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤丈典 (KATO Takenori)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
准教授

研究者番号: 90293688

(2)連携研究者

榎並 正樹 (ENAMI Masaki)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
教授
研究者番号：20168793

佐藤 桂 (SATO Kei)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
研究機関研究員
研究者番号：80422533

鈴木 和博 (SUZUKI Kazuhiro)
名古屋大学・年代測定総合研究センター・
名誉教授
研究者番号：9011624

(3)研究協力者

Cho Deung-Lyong
韓国地質資源研究院・国土地質研究本部
前任研究員

Jeen Mi-Jung
釜山国立大学・共同実験実習館
助教