ジルコンをめぐる最近の話題

—— I. U-Pb 法によるジルコン年代学 ——

Review in Zirconology

—— I. Progress in U-Pb dating of zircon ——

牧 嶋 昭 夫 (Akio MAKISHIMA)*

中 村 栄 三 (Eizo NAKAMURA)*

In this paper (Part I), recent progress in U-Pb dating of zircon is reviewed. Rare-earth element (REE) partitioning of accessory minerals and REE geochemistry of zircon will be reviewed in separate papers, Part II and Part III, respectively.

Zircon (ZrSiO_4) is one of the most important minerals in geochronology because the zircon crystal is very resistant to alteration, metamorphic and magmatic events. Zircons therefore preserve their primary chemical properties, especially very high U and Th and extremely low Pb contents, in many cases, resulting in most Pb in zircon to be time-integrated radiogenic origin. For the above reasons, zircon has been extensively used in geochronology for over 30 years.

Conventional U-Pb dating of zircon has been performed using a thermal ionization mass spectrometer with isotope dilution (IDTIMS). With improvements in the techniques for the elimination of discordant parts and the chemical decomposition of zircon, it is now possible to measure U-Pb age with IDTIMS not only of a single zircon grain but also of fragments of a single zircon grain. Recently, the single zircon evaporation technique has been developed to analyze for U/Pb only the closed-system domains in a single grain without chemical treatment.

The most outstanding advance in U-Pb dating of zircon has been achieved by the development of secondary ion mass spectrometry (SIMS). Using the SHRIMP (Sensitive High Resolution Ion Micro Probe) at Australian National University, a very small area ($<40 \mu\text{m}$) can be analyzed, making it possible to reveal with precise age determinations the multiple growth history in a single grain of zircon. However, one of the major problems in the SIMS analysis resides in preparation of a homogeneous zircon standard. The U and Pb concentrations and the Pb isotope ratios of the standard must be known but they can only be obtained by the conventional IDTIMS method. The conventional IDTIMS is, therefore, a prerequisite for SIMS U-Pb dating.

The oldest zircons, recorded $>4.0\text{Ga}$, have been found with SHRIMP. The existence of such old zircons was confirmed by results obtained by IDTIMS and the single zircon evaporation technique with TIMS. Characterization of the latent primitive crust, based on the chemical compositions of the detrital zircons and their measured ages, has been attempted.

Keywords: Zircon, U, Pb, Isotope, Geochronology, Dating, SIMS, TIMS, SHRIMP

I. はじめに

ジルコンは ZrSiO_4 の化学組成を持つ鉱物で、ウランが数 100 から数 1,000 ppm, また、鉛も数 100 ppm 含

まれている。このジルコン中の鉛の大部分はウランやトリウム放射壊変に由来するもので、ジルコンが形成されたときに取り込まれた鉛はほとんど存在しない。これは、鉛の原子価が 2 価であるために、ジルコ

(平成 5 年 1 月 27 日受付, 平成 5 年 9 月 3 日受理)

* 岡山大学地球内部研究センター, 〒682-01 鳥取県東伯郡三朝町山田 827

* Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori 682-01, Japan

ン中の4価のジルコニウムを置換しにくいことによる。また、2価の鉛のイオン半径は12.9 nmで、4価のジルコニウムの8.4 nmと大きく違っていることも関係している。一方ウランはジルコニウムと同じ4価で、かつ、4価のウランのイオン半径は10.0 nmであるために、ジルコニウムを置換しやすい。なお、これらのイオン半径はShannon (1976) による。また、ジルコンの結晶は極めて安定で、地質学的な変成・変質、さらに場合によっては火成作用によっても、ジルコンの結晶はほとんど影響を受けず、加えて、そのなかの微量元素組成(U/Pb比等)も影響を受けにくい。このように、ジルコンにはウランが鉛よりも選択的に取り込まれやすく、かつ、ウランと鉛を含めた娘核種について閉鎖系の条件が保たれやすいためにU-Pb法を適用しやすい。そのため、年代学的研究を行なう上で最も重要な鉱物の一つとして、ジルコンは今日までさまざまな年代測定に用いられてきている。

我々はこのような特徴を持つジルコンをめぐる最近の話題について、3つに分けて紹介していくことにする。第一部(本総説)では、U-Pb法を用いた年代学的研究でのトピックスを紹介する。第二部(牧嶋・中村, 印刷中)では、ジルコンを含めた重鉱物の晶出条件と希土類元素の分配について解説する。第三部(牧嶋・中村, 印刷中)では、第一部・第二部では詳しく紹介できなかった、地球科学に重点をおいたトピックスについて紹介する。

U-Pb法を用いた年代学的研究での最も画期的な進歩は、オーストラリア国立大学の研究グループによる、2次イオン質量分析計(SIMS)を用いたジルコン局所へのU-Pb法の適用であろう。その視覚に訴える強烈なインパクトや(例えば1989年11月号のGeologyの表紙を飾ったジルコンの写真を参照されたい)、また、世界最古のジルコン(Froude *et al.*, 1983)や世界最古の岩石(Bowring *et al.*, 1989)の発見といった応用分野での華々しい成果を目のあたりにすると、U-Pb法についてはSIMSは万能で、これさえあれば年代学への貢献は計り知れないと、世界中の多くの人々が魅了されている。これに反して、1960年代からの伝統的な、表面電離型質量分析計(TIMs)を用いたU-Pb法は、この栄光の前に完全に影が薄くなってしまっている。現在、日本国内では、TIMsを用いたU-Pb法が行なわれていないため、この年代学での遅れを一気に挽回しようと、SIMSへの関心は特に高いと思われる。

しかしながら、SIMSと比較して、実際にTIMsを用いて、どの程度のことが可能で、どのような年代学

的情報を得ることができるかということはあまり理解されていないように思われる。そこで、本総説は、“最近の話題”と表題がつけられてはいるものの、TIMsを用いたU-Pb法の歩みとでも言うべき、1960年代から今日に至るまでの、TIMsを用いたU-Pb法及び鉛同位体比測定上での技術的な進歩についても多くの紙面をさいて紹介することにした。

さらに、本総説は、SIMSさえあれば年代学的研究が飛躍的に進歩するという幻想に対して警鐘を鳴らすという意味も持っている。TIMsを用いたU-Pb法を適用するだけで、必要かつ十分なデータが得られる場合も多いことを我々は強調したい。

本総説の構成は次のようになっている。第II章ではU-Pb法の基礎について簡単に説明する。より詳しく知りたい方は、Faure (1986)の教科書を参照されたい。第III章では、伝統的な、TIMsによるU-Pb法を用いたジルコンの年代測定について述べる。そして、第IV章で、最近注目を集めているSIMSを用いたU-Pb法によるジルコンの年代測定について解説する。第V章では世界最古のジルコンをめぐる、TIMsとSHRIMPの激しい研究競争、および、最古のジルコンの研究によって、始原地殻のキャラクタリゼーションがどの程度なされているのかを紹介する。

なお、U-Pb法は30年近い歴史があるため、関する文献は膨大なものがある。遺憾ながら、本総説がそれらを網羅しているとは言いがたい。読者の方々には、あらかじめそれをお断りしておく。また、ジルコンを用いた年代測定法には、質量分析計を用いる方法の他に、フィッシュントラック法(FT法)(Faureの1986年の教科書を参照)や、日本人の手によって開発・実用化されたCHIME法(Suzuki and Adachi, 1991)といったものがある。本総説では、複雑な熱履歴を経ていることが多く、かつ、U-Th-Pb系について閉鎖系の条件が守られていないことが多い、太古代の花こう岩類に含まれるジルコンについての年代測定を想定しているので、これらについては触れないことにした。

II. U-Pb法の基礎

ウランは ^{238}U と ^{235}U という同位体を持ち、それぞれ一連の放射壊変をして、最終的に ^{206}Pb と ^{207}Pb になる。すなわち、

ここで、 λ_1 , λ_2 は ^{238}U , ^{235}U の壊変定数、 α は α 壊

変, β は β -壊変を表わす。なお, U-Pb 法による年代測定では, Steiger and Jäger (1977) の壊変定数を用いることが取り決められている。鉛は ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb という 4 つの同位体を持つが, そのうち, 放射壊変で作られないのは ^{204}Pb だけである。そのため, これを分母にした同位体比をとると, 鉛同位体比の時間変化は次のように表わされる。

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad (3)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad (4)$$

ここで, p は分析するとき (すなわち現在) の比を, i はジルコンが閉鎖系になったときに取り込まれた同位体比 (初生比) を, t はジルコンがウラン, 鉛と全ての娘核種に対して閉鎖系になってから経過した時間を表わす。(3)・(4) 式は各々時間に対して解くことができるため, ジルコンの年代を計算することが可能である。しかし, 現実には鉛等の娘核種について閉鎖系の条件が満たされることは少なく, (3)・(4) 式から年代を直接に計算することができない場合が多い。そこで, 次のような計算上の工夫をおこなう。

すなわち, (3), (4) 式を変形して次式を得る

$$\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p} = \frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} = e^{\lambda_1 t} - 1 \quad (5)$$

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_p} = \frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} = e^{\lambda_2 t} - 1 \quad (6)$$

ここで, * のついた鉛同位体は放射壊変だけに由来する鉛の同位体を意味している。

(5) 式と (6) 式から次式を得る。

$$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \times \frac{e^{\lambda_2 t} - 1}{e^{\lambda_1 t} - 1} \quad (7)$$

(7) 式は鉛の濃度 (または U/Pb 比) に依存しない。また, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ は現在のウランの同位体比であり, オクロ鉱山のような “天然原子炉” のウラン (e.g. Hida-ka and Masuda, 1988) を除いて定数と考えられる。すなわち, (7) 式を用いれば, 鉛が最近 (数百万年以内) に失われていても年代が決定できることになる。

また, 次のようなコンコードディア図というプロットが考案され, 年代測定に活用されている (Wetherill, 1956)。コンコードディア図とは, 横軸に $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ 比, 縦軸に $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比をプロットした図である。Fig. 1

Fig. 1. Concordia diagram.

にその概念図を示した。このプロットの特長は, 鉛が数百万年以前の過去に失われた場合にも年代が決定できることである。今, 例としてジルコンの年代が 40 億年 (4.0 Ga) であるとしよう。ジルコンが形成されたときには, 放射壊変起源の鉛は存在しないので, コンコードディア図で 40 億年前には原点にプロットされる。ジルコン形成後からウランや鉛に関して閉鎖系であった場合には, その後の同位体比の変化は, ウランの放射壊変によってコンコードディアと呼ばれる軌跡を描き, 40 億年後, すなわち現在には, コンコードディア上の 4.0 Ga (T_0) のところにプロットされる。逆にこの図を用いて, 実際の試料の $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ 比と $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比をコンコードディア図上にプロットすれば, 年代を求めることが可能である。

しかし, 前述したようにジルコンが, ジルコン形成後から現在に至るまでウランや鉛に関して閉鎖系である場合は少なく, ジルコン形成後の変成作用によって鉛が失われることが多い。例として, 現在から 5 億年前に鉛が失われる場合を Fig. 1 に示した。ジルコン形成から 35 億年たつと, 同位体比はコンコードディア上 3.5 Ga のところにプロットされる。そこで鉛が失われると, コンコードディア上のその点と原点を結んだ直線上に同位体比が分布する。放射壊変起源の鉛がすべて失われる場合には原点に戻り, 鉛が失われない場合にはコンコードディア上をそのまま進化していく。さらに 5 億年経過して現在に至ると, 原点に戻ったものはコンコードディア上の 0.5 Ga のところ (T_1) にプロットされる。また, 鉛が全く失われなかったものはコンコードディア上の 4.0 Ga のところ (T_0) にくる。Fig. 1 に A で示したような, 5 億年前に鉛が不完全に失われたものは, 5 億年後, Fig. 1 の B のように T_0 と T_1 を結ぶ直線上にプロットされる。この直線はディスコードディアと呼ばれ, コンコードディアとの左側の交点は鉛が失

われた年代を、右側の交点はジルコンの生成した年代を示す。

鉛同位体比測定では $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、 $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比、または、 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比といった ^{204}Pb を含んだ同位体比もモニターされるが、この比は0にはならず、何らかの値になるのが普通である。この ^{204}Pb は放射衰変では作られないため、ジルコンが形成されたときにわずかながら取り込まれた鉛(“primary common lead”), 化学実験操作中にブランクとして混入した鉛(“blank common lead”), また、ジルコン形成後に拡散等によって取り込まれた鉛(“younger common lead”)等に基づいている。コンコーディア図を用いて年代測定をする場合には、このような“common lead”の影響を補正して取り除く必要があるが、どのような“common lead”を用いてその影響を補正するかによって年代が変わるため、“common lead”の同位体比の選択は非常に重要である。そのため、U-Pb法を適用する時や、他人のデータを参照する場合には、常にどのような“common lead”を用いているかを意識する必要がある。例えばSIMSを用いたU-Pb法によるジルコンの年代測定では、実験操作のブランクは無視して、“primary common lead”と“younger common lead”だけの影響を考えることが普通となっている(e.g. Williams and Claesson, 1987)。また、TIMSを用いた場合には、化学実験操作でのブランクも考慮にいれた“common lead”を用いる(e.g. Shärer and Allègre, 1982a)。

III. TIMSを用いたU-Pb法によるジルコンの年代測定

1. ジルコンの分離と酸分解

伝統的なTIMSを用いたU-Pb法でも、SIMSを用いたU-Pb法でも、まず岩石からジルコンをわんかけ、重液分離、ハンドピックなどによって濃集する場合によっては数百kgの岩石を粉碎することもある。次に濃集したジルコンを大きさ、形態、色、磁性、変形の程度によって分類する。そして、最も保存状態がよいジルコンを選んで分析する。このような選別をすることによって、コンコーディアからのはずれを最小限にすることができる。

次に、ジルコンを分解する。ジルコンは酸に対して非常に安定であり、フッ化水素酸や過塩素酸を100℃程度で作用させてもまったく反応しない。そのため、ジルコンの分解のために、Krogh (1973)はテフロン製密閉式酸分解加圧容器(テフロンボム)を開発した。こ

の容器に48%フッ化水素酸とジルコンを入れて、220℃で一晩程度加熱すればジルコンは完全に分解する。このテフロンボムによるジルコンの分解の最大の長所は、ブランクを低減することが困難な融剤を用いることなく、高純度化しやすいフッ化水素酸だけによって分解できるため、ブランクを非常に低くすることができたことである。

Fig. 2には、Krogh氏が1991年の時点で使用しているテフロンボムの設計図をもとに(Krogh, 私信, 1991), 我々が製作したテフロンボムを示した。4個のテフロンボムが2枚のステンレス製の円盤の間に固定されて、一度に4個の試料が分解できるようになっている。テフロン製密閉容器を用いた試料の分解は内田(1986)によってレビューがなされており、さまざまな市販品も出されている。しかし、我々の経験では、市販品を用いた場合、温度180℃程度で使用するだけでもれが生じたり、耐圧シール部が変形して繰り返して使用することが困難であったりして、ジルコンを分解することはできなかった。また、マイクロ波加熱(電子レンジで加熱する)用試料分解用密閉容器(外筒が金属ではなく樹脂製になっている)を用いても(小島, 1990にレビューがある), ジルコンは全く分解されなかった。これらはいずれも反応温度が低く、また、そのために十分な圧力も得られなかったためであると考えられる。

Krogh (1973)のテフロンボムでは内壁と外壁との間に圧力勾配があるためにフッ化水素酸やウランや鉛がテフロンの中を拡散しやすく、鉛のメモリーが残りやすいという欠点があった。Parrish (1987)は大きめのテフロンボムに直径16 mm・長さ30 mmのテフロン製の非密閉型のマイクロカプセルを入れて、その中にフッ化水素酸とジルコンを入れて分解する方法を開発した。この方法ではジルコンに接している容器には圧力勾配がないため、Krogh (1973)のテフロンボムの欠点が解決されている。

2. ウラン・鉛の単離・定量と鉛同位体比測定

伝統的なTIMSを用いたU-Pb法では、ジルコンを溶解した溶液にウランと鉛の濃縮同位体(スパイク)を入れて同位体希釈法(isotope dilution)でウランと鉛を定量し、同時に、鉛の同位体比を測定する。この方法はIDTIMSと呼ばれている。

ウランの定量には ^{235}U スパイクがよく用いられている(e.g. Krogh, 1973)。鉛の定量には、 ^{205}Pb スパイクが用いられることが多い(Shärer and Allègre, 1982a; Parrish and Krogh, 1987)。この場合は鉛の定

Fig. 2. TEFLON bomb designed by Krogh (1991, pers. commun.).
 (a) Schematic diagram of TEFLON capsule in MONEL jacket.
 (b) Schematic diagram of whole assembly of TEFLON bomb.

量と同位体比測定が同時に行なえることが特徴である。

安定同位体である ^{208}Pb も鉛の定量によく用いられるが、 ^{208}Pb はトリウム²³²の放射壊変で生成されるため、試料の $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を定量前に決定しておく必要がある。そのため、ジルコンを溶解した溶液を2つに分け、片方はスパイクを入れずに鉛同位体比を測定し、もう一方にはウランと鉛のスパイクを入れてウランと鉛を定量する。このように ^{208}Pb スパイクを用いた場合には2回の測定操作が必要となる。この分取操作は、III-7に述べるように、試料溶液が完全に均一になっていない場合がありますので十分注意して実験をおこなう必要がある。

次に、ウランと鉛をジルコン溶液から抽出する。ウラン・鉛の分離は、陰イオン交換樹脂を用いておこな

う (Krogh, 1973)。分解したジルコンを塩酸溶液にして、陰イオン交換樹脂 (AG 1×8) に通すと、ウランと鉛だけが吸着され、ジルコニウムは吸着されない。塩酸を流して樹脂を洗った後、水を流して鉛、続いてウランを回収する。そして、レニウムシングルフィラメント上に塗布したシリカゲル上に、リン酸に溶かした鉛を塗布して測定する (Cameron *et al.*, 1969)。なお、岩石中のウラン・鉛の抽出には、試料をフッ化水素酸と臭化水素酸を混合した酸で溶解し、陰イオン交換樹脂 (AG 1×8) に通して、ウラン・鉛を吸着し、臭化水素酸を流してウラン・鉛以外の元素を溶出させたのち、水を流してウラン・鉛を回収するという方法も用いられている (Manhès *et al.*, 1978; Göpel *et al.*, 1985; Koide and Nakamura, 1990)。

ウランの同位体比は、レニウムシングルフィラメン

Fig. 3. Schematic diagram of internal structure of zircon.

ト上に Ta_2O_5 の薄いフィルムを作り、その上にリン酸に溶解したウランを塗布して、測定をおこなう (Krogh, 1973)。

鉛の同位体比測定は、 ^{204}Pb だけが放射壊変起源ではない同位体であるために、質量分析計内での質量分別効果 (mass fractionation) を補正することができない。この補正のために、例えば Koide and Nakamura (1990) では、実際に得られた鉛同位体比から “unfractionated ratio” という鉛同位体比を計算して、試料の鉛同位体比としている。“unfractionated ratio” とは、(1) 鉛イオンビーム強度は時間に対して指数関数的に減衰していく、(2) 鉛同位体比と鉛イオンビームの総電気量 (電流×時間) との間には直線関係がある、という仮定のもとでの、鉛イオンビームの総電気量が 0 のときの鉛同位体比である。この計算のためには、フィラメント電流の上げ始めから測定終了までの各時間での、イオンビーム強度が必要である。しかし、フィラメント電流を上げ始めたときから、実際に測定を始めるために必要十分なイオンビーム強度を得るまでの電気量は実際に測定できない。そのため、その間はイオンビーム強度が時間に対して直線的に増加したと仮定する。

測定された鉛同位体比は研究室によって系統的な誤差が数% 存在するので、標準試料 (例えば NIST SRM 981) を測定して、その系統誤差を補正することが必要である。

3. “ジルコンひとつぶ” への U-Pb 法の適用

Lancelot *et al.* (1976) はジルコンひとつぶをテフ

ロンボムで分解し、IDTIMS による U-Pb 法を適用した。それ以前のジルコンの分析では、100 mg 程度のジルコン (数万から数十万つぶ) を溶解して分析していた。さらに、Shärer and Allègre (1982a) は、長さ 1 mm、幅 0.3 mm のジルコンひとつぶをつぶして 11 個のかけらに分け、そのかけらひとつひとつに ^{205}Pb - ^{233}U のスパイクを加えて分解し、一つのジルコンから複数のデータを得て年代を決定することに成功した。

Shärer and Allègre (1982a) では 500 μg 程度のジルコンのかけらが用いられていた。Steiger らは、全化学実験操作の鉛ブランクを 11 pg に下げることによって、5-10 μg のジルコンのかけらを分析することを可能にした (Bickel and Steiger, 1990; Steiger and Meier, 1990; Steiger *et al.*, 1993)。

伝統的 U-Pb 法を行なっている代表的な研究グループである、Krogh の所属しているカナダの王立オンタリオ博物館のグループの最近の鉛の全ブランク値は、1-3 pg という極めて低い値である (Davis *et al.*, 1992)。このグループの一員の Davis は、ブランクについて、「ブランク値を下げるには、テフロンボムに用いている素材のテフロンからの汚染を最小限に抑える必要がある。同じテフロンでも、メーカーの違いやロットの違いによってきれいなテフロンときたないテフロンがあり、きたないテフロンは、いくら酸で洗浄してもきれいにはならず、ブランクを下げることは不可能である。そのため、きたないテフロンで作られたボムは廃棄している。」とコメントしてくれた (Davis, 私信, 1992)。

ブランクについては同様のことがすでに Shärer and Allègre (1982a, b) によって報告されている。彼らは、鉛抽出の化学実験操作のブランクが 20-40 pg なのに対して、テフロンボムのなかから分解時に抽出されてくる鉛のブランクは 20-150 pg と大きく、かつ、ばらつきも大きいことを報告した。また、ウランのブランクは 20 pg で、これは主にテフロンボムにメモリーとして残ったウランによるものであるが、放射壊変起源の鉛は、テフロンボムのメモリーとしては残らないと報告している。

また、先に述べた Krogh らのグループは、クリーンルームを持っているわけではなく、普通の実験室にクリーンベンチをおき、そこで鉛の化学実験を行なっている。そのような劣悪な環境下でも数 pg というブランク値を達成できるということは、一般に考えられているほど鉛の低ブランク化学実験が困難ではなく、また、クリーンルームを持たない研究室でも鉛同位体比

測定が可能であるということを如実に示している。

以上のように、ジルコンひとつぶの分析が可能となったことによって、地質学的に複雑な歴史を持った岩石、特に花こう岩、片麻岩、コーツァイトといった、外来結晶のジルコンを含む岩石について、多くの年代学的情報を得ることができるようになり、岩石の複雑な歴史を解き明かすことができるようになった。

4. ジルコンの研磨

ジルコンの結晶は、Fig. 3 に示したように、(1) 複数の結晶成長によるゾーニングを持つ結晶部分、(2) ウランやトリウム放射線によってジルコン本来の結晶構造が壊され、メタミクト、すなわち、非晶質(アモルファス)になっている部分、(3) 変質・風化した表面部分、(4) ジルコンではない、液体や固体の包有物、(5) 外来結晶ジルコンと考えられるジルコン中心核等からなっており、複雑な構造をしているものが多い(e.g. Kober, 1986)。

Krogh (1982) は圧縮空気を用いたジルコン研磨器(air abrasion device)を用いて、ジルコン表面をけずり取る技術を開発した。Fig. 4 にこのジルコン研磨器の構造を示した。研磨器の中心部から空気が斜めに研磨室内に供給され、ジルコンは研磨室内を回転しながら互いに衝突したり、研磨室内壁とこすれあうことで研磨されていく。彼は、ひびがなく透明で色が薄く磁性を持たないジルコンを、このジルコン研磨器で研磨することによって、大部分の“common lead”を取り除くことができた。この方法によって、より精度(precision)と正確さ(accuracy)の高いU-Pb年代を得ることができるようになり、また、より古い時代に形成されたと考えられる、外来結晶のジルコン中心核だけを濃集させたり、このような外来結晶が存在しないことを確認することも可能となった。

Krogh (1982) のジルコン研磨器を用いた場合、ジルコンが外来結晶の中心核と後に結晶成長した層を持つ場合には、結晶成長層は捨てられ、ジルコンから得られる年代学的情報は主として中心核の情報となる。しかし、結晶成長層だけの年代が求められないことは、岩石のすべての歴史を知るうえでは不十分である。このような結晶成長層だけの分析は局所分析が可能なSIMSの最も得意とするところである。しかし、Aleinikoff *et al.* (1990) は、ジルコン研磨器によって削りとられた数 μm 程度の“ジルコンダスト”を回収する方法を開発し、このダストの分析をおこなって、結晶成長層のデータをTIMSで得ることに成功した。この方法は、排気口にKrogh (1982) の用いたフィルター

Fig. 4. Air abrasion device designed by Krogh (1982).

よりも目の細かい($0.5\mu\text{m}$) テフロン製のフィルターを取付けてダストを回収し、フィルターごとテフロンボムに入れて集めたダストを酸分解する。この方法の最大の欠点は、変成・変質したジルコン表面層がある場合は、これらもダストとして回収されるため、“common lead”が多くなってしまうことである。そのため、あまり実用的な技術とはいえない。

5. TIMS を用いたジルコンひとつぶの直接測定

ジルコンはFig. 3 に示したような複雑な構造を持つため、ひとつぶだけを取り出して研磨して分解して分析しても、ジルコン内部に生ずるアモルファス相や、包有物の影響を取り除くことは不可能である。これらの影響を回避するもっとも効果的な方法はSIMSを用いる方法である。

これに対して、Kober (1986) は、試料を塗布するTIMSのフィラメントに直接ジルコンをのせて段階的に加熱して鉛同位体比を測定することにより、アモルファス相や包有物の影響を最小限におさえて、U/Pb比に関して閉鎖系になっている結晶部分だけを分析する方法を開発した。この方法は、アモルファス相や包有物に含まれている鉛は低温で蒸発し、結晶相の鉛は高温で蒸発するという原理に基づいている。

Kober (1986) の方法は鉛同位体比をレニウムダブルフィラメントを用いて測定する。Fig. 5 にフィラメントの構成を示した。蒸発用フィラメント(evaporation filament)をカヌー型に折り曲げ、中心にジルコンひとつぶをそのまま置き、次にフィラメントを折たたんでジルコンを固定する。この際、イオン化フィラ

Fig. 5. Rhenium-double-filament arrangement used for whole zircon grain evaporation.

メントにむけて小さなすきまをあけておく。測定は、まず、イオン化フィラメントを 2,200 K に加熱し、次に蒸発用フィラメントを加熱していく。蒸発用フィラメント温度が低い (500-1,500 K) ときには、不安定で弱い鉛イオンビームが現われる。その同位体比は、放射壊変起源の鉛と “common lead” とが混合した同位体比を示す。蒸発用フィラメントが 1,650-1,750 K になると安定した鉛イオンビームが現われ、このイオンビームの同位体比を測定する。これは最も安定な結晶相から蒸発した鉛と考えられている。結晶相に入っている鉛 1 ng 当たり、 10^{-14} A のイオン電流を 15-20 分間保つことができる。なお、この方法ではウランや鉛を定量しないため、コンコーディア図ではなく、(7) 式を用いて $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比から得られる年代 (“ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apparent age” と呼ばれる) だけが得られる。この方法を、従来の IDTIMS によって U-Pb 法で分析がなされているジルコンに適用すると、求められた “ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apparent age” は、IDTIMS によって得られたジルコンの結晶化年代と一致した。このことによって、高温で蒸発する鉛が保持されていた結晶相は U-Pb 系に関して閉鎖系であったことが示され、この方法で得られる “ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apparent age” はジルコンの結晶化年代を示すことが確かめられた。彼は、この方法で、古生代のジルコンの年代を誤差 60-80 Ma (2σ) で測定することに成功している。彼は、SIMS の空間分解能が数十 μm なのに対して、ジルコンの均一な部分は 0.1-1 μm にしかすぎないために、SIMS を用いても完全にジルコン内部の不均一を避けることはできないが、この方法は物理化学的にサブミクロンの結晶相の鉛を選択して測定ができる点で、SIMS よりもすぐれていると述べている。

さらに Kober (1987) は、この方法を改良し、 2×10^{-4} ~ 1×10^{-3} という高いイオン生成効率を達成した。これはレニウムシングルフィラメントを用いた一般的

リン酸・シリカゲル法 (Cameron *et al.*, 1969) と同程度のイオン生成効率である。この方法は、低温で蒸発する鉛をとばすところまでは先ほどの方法と同じである。次に、イオン化フィラメントの電流を 0A にして、蒸発用フィラメントだけを加熱し、高温で蒸発する鉛をイオン化フィラメント上に蒸着させる。次にイオン化フィラメントを 1,400-1,500 K に加熱して、蒸着した鉛の同位体比を測定する。彼は、鉛と同時に蒸発した、ジルコンに含まれているハフニウムや SiO_2 と鉛が、イオン化フィラメント上に Pb/Hf/ SiO_2 の混合蒸着物を生成し、これがあたかもリン酸・シリカゲル法で生成する Pb/ SiO_2/PO_x と同じように鉛の蒸発を抑制し、イオン生成効率を向上させたと考えている。この方法によって、彼は、古生代のジルコンの年代を誤差 30-40 Ma (2σ) で測定することに成功し、先の Kober (1986) と比べて誤差を半分にすることができた。この理由は、イオン生成効率の向上によってより大きなイオン電流強度が得られるようになったためである。

さらに、Kröner and Todt (1988) は Kober (1987) の方法を改良した。イオン化フィラメントの温度を下げて、蒸発用フィラメントだけを加熱して鉛を蒸発させてイオン化フィラメント上に鉛を蒸着した後に、蒸発用フィラメントの温度を下げて、イオン化フィラメントを加熱して鉛同位体比を測定するという一連の測定を 1 セットとする。そして、蒸発用フィラメントの温度を 1,400°C から 20-50°C の温度間隔で段階的に加熱していき、鉛同位体比測定のセットを繰り返し、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比が変化しなくなった時のデータを用いてジルコンの年代値を得るのである。彼らはこの方法によって、南アフリカの Barberton 地域のジルコンの年代を、34 億年の年代値に対して誤差 1000 万年以下で決定した (Kröner and Todt, 1988; Kröner *et al.*, 1991)。Cocherie *et al.* (1992) は、K-Ar 法・Rb-Sr 法・IDTIMS による U-Pb 法のそれぞれで年代が決定されている試料についてこの方法を適用し、得られた年代値を比較することによってこの方法による年代値の妥当性を確かめている。また、IV-1 に述べるように、この方法と SIMS との測定結果の比較もおこなわれるようになり (Kober *et al.*, 1989)、この方法が十分に実用的であることが示されている。

6. TIMS の技術的進歩と鉛同位体比測定

“common lead” をモニターするために測定される $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比は、数百から数千になるのが普通である。そのため、ファラデーカップを用いた普通のイ

オンの検出方法では ^{204}Pb のビーム強度が低くて十分な $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比の精度が得られず, "common lead"の補正の際の誤差がきわめて大きくなる。特に試料量が少なく, また, 鉛の含有量が少ない試料の場合にはこの問題は深刻である。弱いイオン電流を測定するには, 2次電子増倍管 (secondary electron multiplier, 以下SEMと略す)を用いることが効果的であるが, その検出感度(ゲイン)がイオン電流強度や質量数によって異なるため, ゲインの補正は困難であった。しかし, Loveridge (1986) は, SEMでの測定結果のゲインの補正が次の式で与えられることを導いた。

$$R = r (1 + f \Delta M) [1 - Ki^n (1 - r^n)] \quad (8)$$

ここで R はSEMのゲインを補正した同位体比, r はSEMで実測された同位体比, f はゲインの質量依存係数, ΔM は同位体比をとるとき分子と分母の同位体の質量数の差, K と n はゲインのイオンビーム強度依存係数, i は分母となる同位体のイオンビーム強度である。この補正法によって, ファラデーカップを用いた場合と, SEMを用いた場合との $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 比の差を0.01%以下にすることが可能となった。なお, 彼の研究に用いられたSEMは, $f > 0$, $n > 0$, $K < 0$ であった。これは, SEMで観測される強度が, 質量数が多い同位体ほど小さく, ビーム強度が多いほど大きいという特性を持っていることを意味しており, SEMのゲインについての従来の常識とは反対である。

複数個のファラデーカップを持つ質量分析計(マルチコレクター質量分析計)とSEMを組み合わせて, ^{204}Pb だけをSEMで測定し, 他の鉛同位体はファラデーカップで測定するというもおこなわれている。この場合, SEM自体のゲインだけではなく, SEMとファラデーカップ間のゲインも問題となる。Roddick *et al.* (1987) は, 鉛同位体比測定中に鉛のイオンビームをSEMとファラデーカップで測定することによって, 検出器間のゲインを求めて鉛同位体比を測定している。

マルチコレクター質量分析計による測定では, (1) 動的 (dynamic) マルチコレクション法と, (2) 静的 (static) マルチコレクション法とがある。動的マルチコレクション法とは, 磁場を測定のスキャンごとに動かして同一イオンビームを複数のファラデーカップで測定することにより, ファラデーカップ間のゲインを測定中に計算して補正し, 複数回のスキャンで一組の同位体比を得る方法である。また, 静的マルチコレク

ション法とは, 測定中は磁場を動かさず, 一回のスキャンで一組の同位体比を得る方法である。静的マルチコレクション法は, 動的マルチコレクション法に比べて, ファラデーカップの劣化によるファラデーカップのイオン検出効率の変化の影響を直接受けるために, データの再現性や正確さが劣るという意見もある。しかし, 我々はこのようなファラデーカップのイオン検出効率をモニターする方法を開発したため (Makishima and Nakamura, 1991b), このような心配は全くなかった。現在我々は静的マルチコレクション法を用いて, 鉛同位体比測定 (Koide *et al.*, 1991) はもとよりストロンチウム同位体比測定 (Yoshikawa and Nakamura, 1993), ネオジム同位体比測定 (Makishima and Nakamura, 1991b), セリウム同位体比測定 (Makishima and Nakamura, 1991a) をおこなって, 良好な分析結果を得ている。

この静的マルチコレクション法の特長は, (1) 測定時間が短いこと (従来のシングルコレクターによるピークジャンプ法では鉛同位体比を100個測定するのに2時間以上要していたのが, 1時間以下に短縮できる), (2) すべてのピークを同時に測定するために, イオンビームの減衰に対する時間補正が不要であることである。

Koide *et al.* (1991) は, 測定ごとの質量分別効果の影響をなくすために測定条件を同一にして鉛同位体比を測定した場合に, シングルコレクターによるピークジャンプ法では時間の経過につれて $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比が大きくなっていく通常の質量分別効果を示すのに対して, 静的マルチコレクション法を用いた鉛同位体比測定では, 3時間以上にわたって質量分別効果の影響が現れないことを発見した。このため, 静的マルチコレクション法を適用すれば, 質量分別効果の補正が不要となる。このことは, 従来のシングルコレクターによるピークジャンプ法で観測されていた質量分別効果が, 実際はみかけのものであることを示している。現在のところその理由は明らかではないが, おそらくはイオンビームの減衰の時間補正が, 現実のビーム減衰のしかたとく違っているためであると考えられる。また, この事実からも, 静的マルチコレクション法の優位が明らかであるために, 現在我々はこの方法を用いて鉛の同位体比測定をおこなっている。

Wendt *et al.* (1991) はSEMを用いたイオンカウンティング法を鉛同位体比測定に適用することによって, Pb/U比を鉛同位体比測定だけから求めることに成功した。この方法ではPb/U比は次のようにして求

められる。 ^{238}U は一連の放射変遷を経て最終的に ^{206}Pb になるが、その際、 ^{210}Pb を経由する。ウランとその娘核種について閉鎖系になっている場合には、10万年以上経過すると放射平衡に達し、以下の関係式が成立する。

$$^{238}\text{U}/^{210}\text{Pb} = \lambda_{210}/\lambda_{238} = 2.004 \times 10^8 \quad (9)$$

従って、

$$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} = ^{210}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \times 2.004 \times 10^8 \quad (10)$$

という関係式が得られる。ここで λ_{210} と λ_{238} は ^{210}Pb と ^{238}U の壊変定数を表わす。そして、この ^{210}Pb をイオンカウンティング法で測定して $^{210}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比を実測すれば、 $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比が得られるわけである。実際には、 $^{210}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比が 10^{-6} 程度ならば測定が可能であり、その場合、誤差 $\pm 4\%$ 以内の精度で $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ 比を測定することが可能となっている。

この方法をIII-5で述べた、Koberの開発したジルコンの直接分析に応用すると、“ $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apparent age”だけでなく、コンコーディア図による年代測定も可能となり、得られた年代値がより確実なものとなるにちがいない。

7. U-Pb法における各測定値の誤差の評価

年代測定における各測定値の誤差の評価は非常に重要である。測定値の誤差の評価を誤ると、年代値の誤差を過小(過大)評価することになったり、誤った中心値を得ることもありうる。Rb-Sr法やSm-Nd法で用いられるアイソクロンプロットは、York (1969)による最小2乗法によって計算されることが多いが、その際の各測定値の誤差を正しく見積るべしと、注意を喚起する論文が今日に至ってもしばしば現われる(e.g. Kullerud, 1991)。事情はU-Pb法においても同じで、U-Pb法の年代値とその誤差の計算法はLudwig (1980)によって数学的に詳しく述べられているが、各測定値の誤差をどのように評価するかは研究者によってまちまちの場合が多い。Mattinson (1987)によると、(1) 同位体比測定の誤差の年代値に与える影響は、 $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^* > ^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U} > ^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ の順であり、(2) $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ 比は、“common lead”の補正のために測定される $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比の測定精度と“common lead”の同位体比、特に“common lead”の $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比に依存する。また、現実の“common lead”の同位体比は、モデル計算(e.g. Stacey and Kramers, 1975)の結果得られた“common lead”の同位体比と異なる場合もあるので、この差やばらつきを

考慮しなくてはならない。そのため、研磨などのジルコンの前処理(III-4参照)をおこなって、なるべく“common lead”の量を少なくするとともに、カリ長石などを用いて実際の“common lead”の同位体比を決定すること(IV-2参照)等が必要である。

さらに、同位体希釈法を用いた $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比の測定では、(1) ジルコロンが完全に溶解して均一な溶液となっていて、同位体比測定用溶液と定量用溶液がその均一な溶液から分取されていること、(2) 試料溶液中のウランと鉛が、定量用に加えたスパイクと完全な同位体平衡に達していること、(3) TIMSによる同位体比測定の際の質量分別効果の補正が正確であること、などが要求される。これらを実際に検討するには、“common lead”ができるだけ少ないようなジルコンを大量に集めて、試料分解から、 $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比の測定を繰り返しておこなうことである。そして、このときの測定結果のばらつきが実際の $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比の誤差に相当する。しかしながら、研究者の多くは、試料の分解は完全であるといった、さまざまな仮定を用いてこの $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ 比の誤差を見積っているため、実際の誤差を正しく評価していない。新たに年代測定をおこなう研究者は、このような誤差の取扱いに特に十分な注意を払う必要がある。

IV. SIMSを用いたU-Pb法によるジルコンの年代測定

現在、鉛同位体比測定が可能なSIMSは、オーストラリア国立大学で開発されたSHRIMP (Sensitive High Resolution Ion MicroProbe)、及び、その市販品であるSHRIMP IIだけである。フランスのカメカ社もIMS-1270という高分解能SIMSを開発して、販売を開始したが、その実体はカタログ上のデータしかないため客観的な判断は現在のところ下せない状態である。

U-Pb法でのTIMSに対するSHRIMPの優位は、直径 $40\mu\text{m}$ 程度の局所領域の年代測定が可能であるということにつく。そのために、ジルコロン中の、外来結晶と考えられる中心核と、後に形成されたと考えられる結晶成長層のそれぞれの年代測定を簡単におこなうことができる。さらに、TIMSを用いた場合には避けられなかった、中心核と結晶成長層との物理的に不完全な分離によって生ずる相互のコンタミネーションの影響を完全に排除した分析が可能である。また、ジルコロン中の包有物やアモルファス部分の影響を簡単に除くことができる。加えて、結晶が何回にも分けて成

長している場合には、そのおのこの年代を決定することができる。

SIMSの原理、装置の概要、一般的な分析の実際については清水(1992)や平田ら(1992)に、また、世界最古の岩石に関するSHRIMPの活躍に関しては柴田(1990)にまとめられているので参照されたい。本章では、SHRIMPを用いてどのようにしてU-Pb年代が求められているのかを具体的に述べ、それらに関する問題点を提起することにする。

1. SHRIMPによるジルコンのU/Pb比と鉛同位体比の測定

まず、SHRIMPによるU/Pb比と鉛同位体比の測定の実際を紹介しよう。岩石から取り出したジルコンをエポキシ樹脂に埋め込み、ジルコンの中心が出るまで研磨し、カーボンコーティングをおこなう(Schiøtte *et al.*, 1988)。そして、 O_2^- を1次イオンビームに用いてジルコンに照射して2次イオンを引き出す。1次イオン電流は3 nA、照射径は40 μm 以下である。質量分析計の質量分解能を6500(Williams and Claesson, 1987)前後にして測定をおこなう。このような大きな分解能を用いることによって、 $^{208}Pb^+$ から、同重体である $^{176}Hf^{16}O_2^+$ を完全に分離することが可能となる。感度はジルコン中の鉛1 ppmあたり5-15 cps(Williams *et al.*, 1984)程度である。

鉛同位体比は、SHRIMPがシングルコレクターの質量分析計であるためにピークジャンプ法を用いて、イオンカウンティング法で測定する。質量分別効果は非常に小さく、単位質量数当たり0.1%以下(Williams *et al.*, 1984)で無視できるため、補正はおこなわない(Williams and Claesson, 1987)。鉛同位体比測定の精度(precision)には、計数から見積った統計上の誤差を用いている。

Pb/U比とTh/U比を求めるために、鉛同位体とともに $^{238}U^{16}O^+$ 、 $^{238}U^+$ 、 $^{232}Th^{16}O^+$ 、 $^{90}Zr^{16}O^+$ を測定する。鉛とウランの2次イオン収率はさまざまな条件によって変動するため、Pb/U比を未知試料だけの一回の測定から直接に求めることができない。そのため、未知ジルコン試料の $^{206}Pb/^{238}U$ 比は次のような経験的に得られた関係式から求められている(Williams *et al.*, 1984; Williams and Claesson, 1987; Ireland and Wlotzka, 1992)。

$$\begin{aligned} (^{206}Pb/^{238}U)_{\text{sample}} = & (^{206}Pb/^{238}U)_{\text{std}} \\ & \times \{ (^{206}Pb^+/^{238}U^+)_{\text{obs}} / [a(UO^+/U^+)_{\text{obs}}^2 \\ & + b(UO^+/U^+)_{\text{std}} + c] \} / \{ (^{206}Pb^+/^{238}U^+)_{\text{std}} \} \end{aligned}$$

$$/[a(UO^+/U^+)_{\text{std}}^2 + b(UO^+/U^+)_{\text{std}} + c] \} \quad (11)$$

ここで $(^{206}Pb/^{238}U)_{\text{sample}}$ と $(^{206}Pb/^{238}U)_{\text{std}}$ は未知試料と標準ジルコン試料の $^{206}Pb/^{238}U$ 比、 $(^{206}Pb^+/^{238}U^+)_{\text{obs}}$ と $(^{206}Pb^+/^{238}U^+)_{\text{std}}$ は未知試料と標準試料を同一の分析条件で測定した場合のそれぞれの実測値、 $(UO^+/U^+)_{\text{obs}}$ と $(UO^+/U^+)_{\text{std}}$ はその際同時に測定された未知試料と標準試料の $^{238}U^{16}O^+/^{238}U^+$ 比である。a, b, cはそれぞれ経験的に得られる定数であり、標準ジルコン試料をさまざまな分析条件下で測定して求める。この UO^+/U^+ を含む項は、 UO^+ が U^+ に対して相対的に強度が大きい場合には、測定される $^{206}Pb^+/^{238}U^+$ 比も大きくなるという2次関数で表わされる経験的な関係を補正するために導入されている。分析の精度(precision)は、標準ジルコン試料を繰り返し測定した再現性(reproducibility)をもとに2%前後と見積られている。なお、Th/U比は ThO^+/UO^+ 比に比例し、 UO^+/U^+ と何ら相関関係はなく、Th/U比を精度1%以下で測定することが可能である(Williams and Claesson, 1987)。なお、Th/U比を測定する理由は、この比が“common lead”の補正に用いられることがあるからである(IV-2参照)。

ウランの絶対濃度は、(11)式のように、 UO^+/U^+ 比で補正した UO^+/Zr_2O^+ 比を用いて、次のように求められる(Kinny *et al.*, 1988)。

$$[U]_{\text{sample}} = [U]_{\text{std}} \times (UO^+/Zr_2O^+)_{\text{obs}} / (UO^+/Zr_2O^+)_{\text{std}} \quad (12)$$

ここで、 $[U]_{\text{sample}}$ 、 $[U]_{\text{std}}$ は未知試料と標準試料中のウランの濃度、 $(UO^+/Zr_2O^+)_{\text{obs}}$ 、 $(UO^+/Zr_2O^+)_{\text{std}}$ はそれぞれ未知試料と標準試料の実測した $^{238}U^{16}O^+/^{90}Zr_2^{16}O^+$ 比を先ほどの2次関数の関係式を用いて補正した比である。

SIMSや電子線マイクロアナライザー(EPMA)のような、標準試料の信号強度に対する相対強度から未知試料の定量をする分析装置では、標準試料のよしあしが分析値の信頼性、特に正確さを決定する。2次イオン収率は、マトリックスの元素組成はもちろんのこと、試料の表面状態・結晶軸の方向・測定条件によって変動するため、SIMSの標準試料の作成・測定法には十分な注意が払われなければならない。さらに、微小領域を分析する局所分析であるため、ミクロンオーダーでの標準試料の均一性も要求される。オーストラリア国立大学では、SHRIMPの標準試料としてスリランカ産の宝石ジルコンを用いている。この標準ジルコン試

料の分析値は、IDTIMS によって得られており、また、その分析によると U-Pb 系に関してコンコーディア上に分布するという結果が得られていることが報告されている (Williams and Claesson, 1987)。しかし、この標準試料が、どの程度均一でどのような U-Pb 系に関する分析値が出されているのかは、データが公表されていないので不明である。SHRIMP が市販品となったため、どのようなジルコンを各研究室で標準試料として用いるかということは、今後ますます重要な問題となるに違いない。また、標準試料を作成する際には、IDTIMS による分析が必要不可欠なために、IDTIMS の重要性も明らかである。

同位体比測定では精度 (precision) も重要であるが、本当に重要なのは再現性 (reproducibility) である。再現性は標準試料の均一性を越えることは不可能なため、再現性の問題は、標準試料の均一性とも関係し、今後の検討課題の一つである。

2. “common lead”の補正

SHRIMP を用いた鉛同位体比測定では化学実験操作をおこなわないために、“blank common lead”の影響は少ない。そのため、“common lead”の補正を無視できる場合が多く、また、補正が必要な場合でも用いた “common lead” の同位体比の影響は少ないということになっている。

しかし、SHRIMP を用いた鉛同位体比測定では、しばしば ^{204}Pb の濃度が数十 ppb 程度となって、測定の精度が非常に悪くなり、“common lead”の補正が必要な試料では、その補正が困難になる。その場合、実測した Th/U 比を用いて、測定された $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比をジルコンの大まかな年代で補正し、放射壊変起源ではなかった ^{206}Pb の量を見積って “common lead” の補正に用いることもある (Williams and Claesson, 1987)。ただし、その場合はウラン、トリウム、及び、それらが放射壊変して生じた鉛のそれぞれについて閉鎖系であったことが要求され、この条件が満たされることは困難なことが多い (e.g. Compston *et al.*, 1986)。また、Corfu and Davis (1991) は、この “common lead” の見積り方法は、閉鎖系の仮定に加えて独立に求められたさまざまな測定値をもとに計算されるために誤差が大きくなるので、用いるべきではないと述べている。

オーストラリア国立大学のグループは、Cumming and Richards (1975) の鉛同位体比進化モデル (Model III) に基づいて、ジルコンの大まかな年代に相当する鉛同位体比をジルコンの “common lead” の同位体比

として用いている (e.g. Compston and Köner, 1988)。また、“primary common lead”を見積る方法として、横軸に $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比、縦軸に $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比をとって、全てのジルコンのデータをプロットする方法 (“common lead plot”)がある。このプロットでは、全てのジルコンが同じ同位体比組成の “common lead” を持ち、かつ、放射壊変起源の鉛が最近にだけ失われたという条件が満たされた場合に、ジルコンのデータが直線に並ぶ。この直線の y 切片は $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ 比 (放射壊変起源の鉛だけの $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比)、ジルコンのデータよりも右側の直線上のある一点は “common lead” の同位体比であり、この直線はそれらのミキシングラインを表わしている。例えば、西オーストラリアの Kambalda 地域の greenstone 中のジルコンの “common lead” の同位体比は、同時代に同地域で生じた硫化物鉱床の硫化鉛中の鉛の同位体比と同じことが、このプロットで明らかにされている (Compston *et al.*, 1986; Clauoué-Long, 1988)。硫化鉛は鉛が主成分でウラン・トリウムをほとんど含まず、きわめて大きい Pb/U 比、Pb/Th 比を持っている。そのため、時間の効果を考えることなく、生成した時の鉛同位体比を保持していると考えられる。

Hill *et al.* (1989) は、西オーストラリアの Kalgoorlie-Norseman 地域の花こう岩中のジルコンの鉛同位体比を SHRIMP で測定して “common lead plot” をおこなった。そして、彼らは、Oversby (1975) によって得られている、同一岩石中のカリ長石の鉛同位体比に基づき、岩石生成当時の鉛同位体比との比較をおこなった。カリ長石には鉛が 100 ppm 程度含まれるが、ウランは 1 ppm 程度しか含まれていない。そのため、カリ長石の鉛同位体比はカリ長石が生成した時の “primary common lead” の同位体比をよく反映している。この比較の結果から、ジルコンのなす直線上に時間補正をおこなったカリ長石がのらない花こう岩も見いだされ、このような試料については、カリ長石の同位体比を用いずに、“common lead plot” から “common lead” の同位体比を推定して補正計算に用いている。

また、Corfu and Davis (1991) は、SHRIMP を用いた Clauoué-Long *et al.* (1990) の研究に対して、変質していないジルコンを TIMS で鉛同位体比測定をおこなった場合は $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比が数万になるのに、SHRIMP での測定では数千にしかならないのは、何らかの “common lead” が実験室や装置から入り込んでいるか、妨害ピークが重なっているかのどちらかで

あろうと、SHRIMPを用いた測定の信頼性を疑っている。このCorfu and Davis (1991)の論文は、伝統的なTIMSを用いているCorfuらがSHRIMPを用いた測定に対する批判を真向から展開している。

V. 世界最古のジルコンをめぐって

1. TIMS vs SHRIMP

Froude *et al.* (1983)は、西オーストラリアのMt Narryerのコーツァイトから分離したジルコンの年代測定をSHRIMPを用いておこない、4つぶのジルコンがコンコーディア図上で、最近にPbが少しだけ失われたか、または全く失われずに(すなわちコンコーディアからはほとんどはずれることなく)、41.5億年前後の年代を示すことを発見した。これは当時、地球上で最も古い年代値を示す試料であった。この発見は、少なくとも41億年前にはすでに、ジルコンを含んでいた岩石、すなわち今は失われてしまった地殻(ここでは“始原地殻”と呼ぶことにする)が存在していたことを示している。なお、ここでの始原地殻とは、大陸地殻の形成を2段階として考えた場合に、地球が形成されてから最初に形成された地殻のことである。その場合、現存している大陸地殻は2段階目に形成された地殻に相当する。この始原地殻は、形成後、隕石の衝突や侵食によって破壊されたり、再熔融したりして現在は完全に失われたと考えられている。

Shärer and Allègre (1985a)は、このMt Narryerのコーツァイトから得られた、27個のジルコンと、5個のジルコンをつぶして得た12個のジルコンのかげらに対して、III-3で説明したTIMSによるU-Pb法を適用した。分析したジルコンはすべてコンコーディアからはずれて鉛を失ったこと示した。閉鎖系になった年代は31-37億年程度と推定され、41億年の年代を持つ可能性を持つジルコンは全くなかった。また、これらのジルコンは、最近になって若干の鉛を失ったか、または、形成後現在に至るまで閉鎖系であったというSHRIMPの分析結果とは異なり、14-20億年前に鉛を失ったことを示した。彼らはさらに、41億年のジルコンは37億年程度のジルコンよりも放射能による結晶の損傷がひどいはずであるから、41億年のジルコンで閉鎖系が保たれていることは驚くべきことであると批判した。

Compston *et al.* (1985)は、Mt Narryerのコーツァイト中のジルコンのうち、41億年程度の年代を持つジルコンの存在する確率は260個中5個程度であり、Shärer and Allègre (1985a)が発見できなかったのは

むりもないと述べている。また、コンコーディアからのずれの問題に対しては、分析量の相違(SHRIMPがngオーダーのジルコンを分析しているのに対して、TIMSでは μg オーダーのジルコンを分析している)に基づいていると述べている。これに対してShärer and Allègre (1985b)は、より多くのジルコンをTIMSでさらに分析すれば真実が見えるであろうとこの論争をしめくくった。

さらに、Compston and Pidgeon (1986)は、41億年の年代がSHRIMPで得られた西オーストラリアのMt Narryerの、北東60 kmにあるJack Hills地域の変成を受けた堆積岩の中からジルコンを取り出しSHRIMPによって分析をおこない、39億年から43億年の年代を得た。最も古いジルコンはMt Narryerのジルコンよりも古い、 42.76 ± 0.06 億年の年代を持っていた。さらに、40億年前後の古いジルコンの存在率はMt Narryerの存在率の5倍の12%であった。

古いジルコンの存在率が高いと、SHRIMPを用いた分析の信頼性を、TIMSを用いたジルコンひとつぶの分析によって評価できる可能性が高くなる。Kober *et al.* (1989)は、このJack Hillsのジルコンに対してIII-5で述べた方法によって、42個のジルコン中、40.7-41.7億年という $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apparent age”を示す5個のジルコンを発見した。このため、40億年を越えるような年代をもつジルコンが、Jack Hillsの堆積岩に含まれることはかなり確実なものとなっている。

Fanning and McCulloch (1990)は、グリーンランド・Isukasia地域のIsua表成岩、カナダ・Slave地域のAcasta片麻岩、および、このJack Hillsの堆積岩からジルコンを取り出し、ジルコンをエポキシ樹脂で固定した後に半分に研磨してSHRIMPで測定した。そして、そのなかから、コンコーディアに近く、その地域で最古の年代を示し、内部構造が単純なジルコンを選んで樹脂から取り出し、 ^{205}Pb - ^{235}U スパイクを加えてテフロンボムで分解し、IDTIMSによってU/Pb比と鉛同位体比を測定した。分析結果をFig. 6に示した。

IsuaのジルコンはSHRIMPによる分析ではコンコーディア上にプロットされ、 38.08 ± 0.04 億年という年代を示した。一方、IDTIMSでは、分析した6個のジルコンのうちの4個はコンコーディアにのったが、2個は18億年程度の若い変成作用で放射線変起源の鉛が失われていた。さらに、コンコーディア上の4個のジルコンの年代は 37.77 ± 0.02 億年であった。IDTIMS

Fig. 6. U-Pb concordia diagrams of SHRIMP and IDTIMS data for single zircon grains from: (a) Felsic volcanic layer, Isua supracrustal belt, Greenland (b) Porphyritic gneiss, Acasta gneisses, Slave Province, Canada (c) Meta-conglomerate, Jack Hills, Yilgarn Block, Western Australia. SHRIMP data plotted as 1std dev error ellipses; IDTIMS data as 95% confidence limits error ellipses. All data are from Fanning and McCulloch (1990).

による年代測定の方が若い理由としては、IDTIMS の分析結果の方が SHRIMP よりもコンコードィアからはずれているためであると説明している。

Acasta 片麻岩中のジルコンは、SHRIMP のような局所分析法をもってしてもはっきりと年代決定できな

い鉛の喪失が、少なくとも2回以上おきたことを示した。このなかから、コンコードィアに近いジルコンを選んで IDTIMS によって分析すると、その結果は SHRIMP の結果よりもさらにコンコードィアからはずれた。

また、Jack Hills の6個のジルコンの分析では、SHRIMP を用いて 39.10–41.20 億年という年代が得られた。IDTIMS による分析では、15–45% の鉛の喪失がみられたが、5個のジルコンは SHRIMP の年代と 0.1 億年以内の範囲で一致した。このなかには SHRIMP で 40.78 億年、IDTIMS で 40.18 億年の年代を示すジルコンも見いだされ、40 億年を越えるような年代を持つジルコンの存在が、IDTIMS を用いた U-Pb 法でも確かめられた。この比較によって、(1) IDTIMS は鉛/ウラン比の分析精度においては SHRIMP にまさるが、(2) IDTIMS の結果は SHRIMP の結果よりも、一般的によりコンコードィアからはずれて、より若い年代を示し、(3) 複雑な歴史を持つジルコンに対しては、ひとつぶや半つぶのジルコンの IDTIMS による分析ではまったく歯が立たない、という結果を再認識させた。

2. 始原地殻のキャラクタリゼーション (その1)

Compston and Pidgeon (1986) によって分析された極めて古い Jack Hills のジルコンは、はっきりとした中心核を持たず、ジルコン中に包有物は全く見られない。また、ジルコン中のウランとトリウム濃度はそれぞれ 100 ppm と 50 ppm 程度で、地殻に産する通常のジルコン中の濃度よりも極めて低い。このようなジルコンは pyroxene granulite 中にだけ見られるため、彼らは、マフィックな岩石がグラニュライト相に達するまで変成をうけて、その際に生じたジルコンであると推測している。一方、Mt Narryer のジルコンは、外形は他形で内部には自形のゾーニングがあり、また、ウラン濃度は高いがトリウム濃度はそれほど高くないという Jack Hills とは異なった特徴を持つため、彼らはフェルシックな火成作用で形成されたと推測している。

また、Maas and McCulloch (1991) は、この Mt Narryer と Jack Hills の堆積岩の希土類元素とネオジム同位体比の測定をおこない、始原地殻のキャラクタリゼーションを試みている。40 億年を越えるようなジルコンが含まれていた堆積岩の ϵ_{Nd} は、30 億年という年代を仮定した場合、Mt Narryer で -5 から -9、Jack Hills で +5 から -12 であった。最も低い ϵ_{Nd} を持つ岩石は、41–42 億年前に形成された、軽希土類元素

に富んでいる始原地殻を起源としないと説明できず、また、これらの岩石は始原地殻に基づく成分を10%以上含んでいると見積られた。

外来結晶のジルコンは、ジルコン生成時のUやその後生じた鉛を保持するだけでなく、生成時の希土類元素(REE)パターンも保持していることが予想される。そのため、ジルコンのREEパターンを測定することによって、今は失われてしまって手にいれることができない母岩のREEパターンを類推することが可能であるに違いない。Maas *et al.* (1992) は、始原地殻のキャラクタリゼーションを目的として、Jack Hills のジルコン中の希土類元素を、SHRIMPを用いて定量することを試み、測定に成功した。この、ジルコンのREEパターンに基づく始原地殻のキャラクタリゼーションについては第三部(牧嶋・中村, 印刷中)で述べることにする。

V. おわりに

現実にU-Pb法をIDTIMSでおこなう場合には、法規制によるスパイクの問題がおこってくる。 ^{235}U は核燃料物質なので、科学技術庁からの許可が必要となる。鉛の定量には、 ^{205}Pb スパイクが用いられることが多いが(Shärer and Allègre, 1982a; Parrish and Krogh, 1987), ^{205}Pb も半減期1500万年の放射性同位元素であるために、日本では法律で取扱が規制されており、科学技術庁からの許可を得なくてはならない。さらに、このような非密封の放射性同位元素の取扱は法律上の規制が特に多く、普通の実験室でおこなうことは不可能と考えられる。そこで、安定同位体である ^{208}Pb を鉛の定量に用いる必要があり、必然的にIII-2で述べたような、溶液の分画による2回の測定操作が必要となってしまう。

このようにしてIDTIMSの技術が確立したならば、次の段階としてKober (1987)の方法によるジルコンひとつぶの直接分析を試みてもみるのも良いだろう。また、この段階に達して、ようやくSHRIMPによるU-Pb法を試みる基礎ができたと言える。

謝 辞 本総説の第III章は、小出良幸博士(現・神奈川県立博物館)が、1989年から1991年にかけて学術振興会特別研究員として岡山大学・地球内部研究センターに在籍中に、我々とおこなったさまざまな実験と議論によるところが大きい。ニュージーランド、オークランド大学のPhilippa Black教授にはアブストラクトの英語を直していただいた。また、匿名の2名の

査読者には、本総説全編にわたって、多くの有益な指摘をしていただいた。記して深く感謝する。Fig. 6は、Geology Key Centre and University Extension 1992 (The University of Western Australia)の許可を得てThird international Archaean symposium, Perth, 1990, Extended abstracts volume, p. 15-17から引用した。本研究を行なうにあたり、文部省科学研究費補助金を使用した。

引用文献

- Aleinikoff, J.N., Winegarden, D.L. and Walter, M. (1990), U-Pb ages of zircon rims: A new analytical method using air-abrasion technique. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **80**, 351-363.
- Bickel, R.A. and Steiger, R.H., (1990), U-Pb isotope dilution analysis of zircon fragments for petrogenetic studies: I. Aim and preparation techniques. In: Abstracts for 7th international conference on geochronology cosmochronology and isotope geology (ICOG 7), Geological Society of Australia, Canberra, 10 p.
- Bowring, S.A., Williams, I.S. and Compston, W. (1989), 3.96 Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada. *Geology*, **17**, 971-975.
- Cameron, A.E., Smith, D.H. and Walker, R.L. (1969), Mass spectrometry of nanogram-size sample of lead. *Anal. Chem.*, **41**, 525-526.
- Claoué-Long, J.C., Compston, W. and Cowden, A. (1988), The age of the Kambalda greenstones resolved by ion-microprobe: implications for Archaean dating methods. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 239-259.
- Claoué-Long, J.C., King, R.W. and Kerrich, R. (1990), Archaean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: constraints on the timing of gold mineralization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **98**, 109-128.
- Cocherie, A., Guerrot, C. and Rossi, Ph. (1992), Single-zircon dating by step-wise Pb evaporation: comparison with other geochronological techniques applied to the Hercynian granites of Corsica, France. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **101**, 131-141.
- Compston, W. and Kröner, A. (1988), Multiple zircon growth within early Archaean tonalitic gneiss from the Ancient Gneiss Complex, Swaziland. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87**, 13-28.
- Compston, W., and Pidgeon, R.T. (1986), Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia. *Nature*, **321**, 766-

- 769.
- Compston, W., Froude, D.O., Ireland, T.R., Kinny, P.D., Williams, I.S., Williams, I.R. and Myers, J. S. (1985), The age of (a tiny part of) the Australian continent. *Nature*, **317**, 559-560.
- Compston, W., Williams, I.S., Campbell, I.H., Gresham, J.J. (1986), Zircon xenocrysts from the Kambalda volcanics: age constraints and direct evidence for older continental crust below the Kambalda-Norseman greenstones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 299-311.
- Corfu, F. and Davis, D.W. (1991), Comment on "Archean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: constraints on the timing of gold mineralization" by J.C. Clauoué-Long, R. W. King and R. Kerrich. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **104**, 545-552.
- Cumming, G.L. and Richards, J.R. (1975), Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 155-171.
- Davis, D.W., Krough, T.E., Corfu, F., Heaman, L., Kamo, S., Kwok, Y.Y., Tucker, R. (1992), U-Pb geochronology by isotope dilution, is it obsolete? In Abstract of 29th International Geological Congress, Kyoto Japan, Volume 3, 628 p.
- Fanning, C.M. and McCulloch, M.T. (1990), A comparison of U-Pb isotopic systematics in early Archean zircons using isotope dilution thermal ionization mass spectrometry and the ion-microprobe. Third international Archean symposium, Perth, 1990, Extended abstracts volume, compiled by J.E. Glover and S.E. Ho, Geoconferences (W.A.) Inc., Perth, 15-17 p.
- Faure, G. (1986), Principles of isotope geology, second edition. John Wiley & Sons, New York, 589 p.
- 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 4,100-4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature*, **304**, 616-618.
- Göpel, C., Manhès, G. and Allègre, C.J. (1985), U-Pb systematics in iron meteorites: Uniformity of primordial lead. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1681-1695.
- Hidaka, H. and Masuda, A. (1988), Nuclide analyses of rare earth elements of the Oklo uranium ore samples: a new method to estimate the neutron fluence. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **88**, 330-336.
- Hill, R.I., Campbell, I.H. and Compston, W. (1989), Age and origin of granitic rocks in the Kallio-Norseman region of Western Australia: Implications for the origin of Archean crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1259-1275.
- 平田岳史, 森下祐一, 西村 宏, 松久幸敏(1992), 二次イオン質量分析計による高感度局所分析の地球化学的応用. 地質ニュース, **450**, 5-15.
- Ireland, T.R. and Wlotzka, F. (1992), The oldest zircons in the solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **109**, 1-10.
- Kinny, P.D., Williams, I.S., Froude, D.O., Ireland, T. R. and Compston, W. (1988), Early Archean zircon ages from orthogneisses and anorthosites at Mount Narrier, Western Australia. *Precambrian Res.*, **38**, 325-341.
- Kober, B. (1986), Whole-grain evaporation for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age-investigations on single zircons using a double-filament ion source. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 482-490.
- Kober, B. (1987), Single-zircon evaporation combined with Pb+ emitter bedding for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 63-71.
- Kober, B., Pidgeon, R.T. and Lippolt, H.J. (1989), Single-zircon dating by stepwise Pb-evaporation constraints the Archean history of detrital zircons from the Jack Hills, Western Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **91**, 286-296.
- Koide, Y. and Nakamura, E. (1990), Lead isotope analyses of standard rock samples. *Mass Spectroscopy*, **38**, 241-252.
- Koide, Y., Nakamura, E. and Akimoto, S. (1991), Lead isotope analyses using multi-collector mass spectrometers. *Tech. Rep. ISEI, Okayama Univ., Ser. B*, **8**, pp. 21.
- 小島 功(1990), マイクロ波加熱による試料の迅速酸分解法, ぶんせき, 291-293.
- Kröner, A. and Todt, W. (1988), Single zircon dating constraining the maximum age of the Barberton greenstone belt, Southern Africa. *J. Geophys. Res.*, **93**, 15329-15337.
- Kröner, A., Byerly, G.R. and Lowe, D.R. (1991), Chronology of early Archean granite-greenstone evolution in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 41-54.
- Krogh, T.E. (1972), A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 485-494.

- Krogh, T.E. (1982), Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 637-649.
- Kullerød, L. (1991), On the calculation of isochrons. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **87**, 115-124.
- Lancelot, J., Vitrac, A. and Allègre, C.J. (1976), Uranium and lead isotopic dating with grain-by grain zircon analysis: a study of complex geological history with a single rock. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **29**, 357-366.
- Loveridge, W.D. (1986), Measurement of biases in the electron multiplier ion detection system of a Finnigan-MAT model 261 mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **74**, 197-206.
- Ludwig, K.R. (1980), Calculation of uncertainties of U-Pb isotope data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 212-220.
- Maas, R. and McCulloch, M.T. (1991), The provenance of Archean clastic metasediments in Narryer Gneiss Complex, Western Australia: Trace element geochemistry, Nd isotopes, and U-Pb ages for detrital zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1915-1932.
- Maas, R., Kinny, P.D., Froude, D.O., Williams, I.S., Compston, W. (1992), The Earth's oldest known crust: A geochronological and geochemical study of 3,900-4,200 Ma old detrital zircons from Mt. Narryer and Jack Hills, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1281-1300.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (1991a), Precise measurement of cerium isotope composition in rock samples. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **94**, 1-11.
- Makishima, A. and Nakamura, E. (1991b), Faraday cup efficiency in a multicollector mass spectrometer. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **94**, 105-110.
- 牧嶋昭夫・中村栄三, ジルコンをめぐる最近の話題, II. 重鉱物の晶出条件と希土類元素の分配, 岩鉱 (印刷中).
- 牧嶋昭夫・中村栄三, ジルコンをめぐる最近の話題, III. ジルコンの希土類元素地球化学, 岩鉱 (印刷中).
- Manhès, G., Minster, J.F. and Allègre, C.J. (1978), Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **39**, 14-24.
- Mattinson, J.M. (1987), U-Pb ages of zircons: a basic examination of error propagation. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **66**, 151-162.
- Oversby, V.M. (1975), Lead isotopic systematics and ages of Archean acid intrusives in the Kalgoorlie-Norseman area, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1107-1125.
- Parrish, R.R. (1987), An improved micro-capsule for zircon dissolution in U-Pb geochronology. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **66**, 99-102.
- Parrish, R.R. and Krogh, T.E. (1987), Synthesis and purification of ^{203}Pb for U-Pb geochronology. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **66**, 103-110.
- Roddick, J.C., Loveridge, W.D. and Parrish, R.R. (1987), Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **66**, 111-121.
- Schiøtte, L., Compston, W. and Bridgwater, D. (1988), Late Archean ages for the deposition of clastic sediments belonging to the Malene supracrustals, southern West Greenland: evidence from an ion probe U-Pb zircon study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87**, 45-58.
- Shannon, R.D. (1976), Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Shärer, U. and Allègre, C.J. (1982a), Uranium-lead system in fragments of a single zircon grain. *Nature*, **295**, 585-587.
- Shärer, U. and Allègre, C.J. (1982b), Investigation of the Archean crust by single-grain dating of detrital zircon: a graywacke of the Slave Province, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, **19**, 1910-1918.
- Shärer, U. and Allègre, C.J. (1985a), Determination of the age of the Australian continent by single-grain zircon analysis of Mt Narryer meta-quartzite. *Nature*, **315**, 52-55.
- Shärer, U. and Allègre, C.J. (1985b), The age of (a tiny part of) the Australian continent. *Nature*, **317**, 560.
- 柴田 賢(1990), 最古の岩石, その後—アミツオク片麻岩からアキヤスタ片麻岩へ—, 地質ニュース, **429**, 6-12.
- 清水学道(1992), 二次イオン質量分析がひらく地球科学の最前線, 科学, **62**, 488-497.
- Stacey, J.S. and Kramers, J.D. (1975), Approximation of terrestrial lead evolution by a two stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **26**, 207-221.
- Steiger, R.H. and Jäger, E. (1977), Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**, 359-362.
- Steiger, R.H. and Meier, M., (1990), U-Pb isotope

- dilution analysis of zircon fragments for petrogenetic studies: II. Analytical results. In: Abstracts for 7th international conference on geochronology cosmochronology and isotope geology (ICOG 7), Geological Society of Australia, Canberra, 95 p.
- Steiger, R.H., Bickel, R.A. and Meier, M., (1993), Conventional U-Pb dating of single fragments of zircon for petrogenetic studies of Phanerozoic granitoids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **115**, 197-209.
- 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 Th-U-total Pb chemical isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *Geochem. J.*, **25**, 309-328.
- 内田哲男(1986), テフロン密閉容器を用いる試料分解, *ぶんせき*, 9-15.
- Wendt, I., Carl, C., Habfast, K., Tuttas, D. and Wendt, J.I. (1991) Complete Pb/U analysis of unspiked samples by measuring Pb isotopes only. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **107**, 618-624.
- Wetherill, G.W. (1956), Discordant uranium-lead ages. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **37**, 320-326.
- Williams, I.S. and Claesson, S. (1987), Isotopic evidence for the Precambrian provenance and Caledonian metamorphism of high grade paragneisses from the Seye Nappes, Scandinavian Caledonides. II. Ion microprobe zircon U-Th-Pb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 205-217.
- 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. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **88**, 322-327.
- York, D. (1969), Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 320-324.
- Yoshikawa, M. and Nakamura, E. (1993), Precise isotope determination of trace Sr in magnesium-rich samples. 岩鉱 (印刷中) .