

CHIME の現状と稼働状況 (2010 年)

Status report on the CHIME dating system at the Center for Chronological Research, Nagoya University in 2010

加藤丈典^{1*}・鈴木和博¹

Takenori Kato^{1*} and Kazuhiro Suzuki¹

¹名古屋大学年代測定総合研究センター (Center for Chronological Research, Nagoya University)

*Correspondence to: Author A; E-mail: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

The CHIME dating is performed using two electron microprobes (JCXA-733, JEOL, Tokyo) at the Center for Chronological Research, Nagoya University. The one equips four wavelength dispersive spectrometers (WDS) and another does three WDS. Those electron microprobes were customized by the authors for improvement: stability, sensitivity, wavelength resolution *etc.* Two customized analyzing crystals were installed on the electron microprobe to achieve higher wavelength resolution than JEOL original system. The liquid nitrogen trap is installed to reduce surface contamination in quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements.

Mineral grains are used for the standard materials of chemical compositions and X-ray interferences to avoid introduction of nuclear fuel material to the Center for Chronological research. Calibration of standard materials is periodically performed in Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (South Korea) using well characterized standard materials.

Keywords: CHIME dating; electron probe microanalysis; geochronology; standard material

1. はじめに

名古屋大学年代測定総合研究センターでは、CHIME 年代測定 (Suzuki and Adachi, 1991a; Suzuki and Adachi, 1991b) 及び関連する測定・開発・教育を実施するために、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) が 2 台設置されている。いずれも日本電子株式会社製 JCXA-733 で、1984 年製と 1985 年製である。1 台を CHIME 年代測定専用機とし、もう 1 台を CHIME 年代測定も可能な汎用機として運用している。CHIME 年代測定専用機は 4 つの波長分散型分光器を備え、汎用機は 3 つの波長分散型分光器を備えている。汎用機には、波長分解能を向上させるように改造されている (加藤・鈴木, 2009)。また、汎用機には液体窒素トラップにより表面汚染の軽減が可能になっており、超軽元素の定量分析の精度を向上させている。

CHIME 年代測定専用機では、4 個のペンタエリスリトール(PET)の 002 面を用いて、ウラン、トリウム、鉛及びイットリウムの同時測定が可能であり、通常のモナザイトであれば、約 17 分で測定が可能である。一方、汎用機は 2 個の PET を用いて測定しているため、1 点の測定時間は通常約 45 分である。ただし、鉛の少ない試料の分析では、さらに長い時間をかけて測定する必要がある。

汎用機の軽元素測定用分光器には日本電子株式会社製の LDE1 が取り付けられていて、造岩鉱物中の酸素の高精度定量分析が可能になっている (Kato and Wallis, in review)。また、改造して高波長分解能を実現したフッ化リチウム (LiF) 結晶を用いることにより、高精度でランタニドの分析を行うことも可能である。

2台の EPMA の電子ビーム走査系及びイメージ取得系はアナログ回路及びインスタントフィルムを使用するシステムから、デジタル回路を用いたシステムに置き換えられている(加藤・鈴木, 2010)。このシステムの主要な部分は FPGA と組み込みマイコンで構成され、FreeBSD/i386 上で稼働するユーザーインターフェイスプログラムから走査する。取得された画像は日付・時刻及びスケールが加えられて TIFF 形式で FreeBSD/i386 機上に保存される。また、画像取得と同時にプリンターに出力されるようになっている。保存されたイメージは、ネットワーク経由で離れた部屋のパーソナルコンピュータから取得することが可能になっている。

2. 標準物質

CHIME 年代測定では鉍物中のウラン及びトリウムの EPMA 定量分析を行う必要がある。そのため、それらの元素の標準物質を用意する必要がある。標準物質はマトリクス補正で用いる化学組成の標準に加え、X 線の干渉補正に用いる標準物質が必要となる。年代測定総合研究センターでは、ユークセン石(Smellie *et al.*, 1978), モナズ石, 閃ウラン鉍を用いている。ユークセン石については、Smellie *et al.* (1978)により化学組成が公表されている。他方、モナズ石及び閃ウラン鉍については、定量分析を行わず、加藤ほか(2005)や Cho *et al.* (2006)の方法で校正して使用している。校正は、韓国地質資源研究院と共同で実施している。韓国地質資源研究院にはカメラ社製 SX-50 及び SX-100 が設置されている。これらの EPMA の X 線取り出し角は 40 度で、日本電子製の EPMA と同じである。ここで、加藤ほか(2005)で示した標準物質の校正方法を紹介する。この手法により高精度の測定が可能であることを Cho *et al.* (2006)で示している。

加藤ほか(2005)では、2つの物質の特性 X 線強度の比は、加速電圧と X 線取り出し角が同じであれば装置に依存せず一定の値になることを利用している。そのため、韓国地質資源研究院のカメラ社製 EPMA で測定した X 線強度を年代測定総合研究センターの日本電子製 EPMA で利用することが可能になっている。

2. 1. 化学組成の標準物質

化学組成の標準物質は、韓国地質資源研究院が保有する化学組成既知の物質を使用して行っている。年代測定総合研究センターでモナズ石または閃ウラン鉍を標準物質として測定を行って得られる X 線強度の比 (k 値) を以下のように表す。

$$k_{\text{Min}}^{\text{名大}} = \frac{I_{\text{Unk}}^{\text{名大}}}{I_{\text{Min}}^{\text{名大}}}$$

ここで、 $I_{\text{Unk}}^{\text{名大}}$ は未知試料の X 線強度で、 $I_{\text{Min}}^{\text{名大}}$ は標準物質として用いる鉍物の X 線強度である。標準物質として用いる鉍物はあらかじめ韓国地質資源研究院で校正し、以下の値を得ておく。

$$k^{\text{KIGAM}} = \frac{I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}}{I_{\text{Std}}^{\text{KIGAM}}}$$

ここで、 $I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}$ は標準物質として用いる鉍物の X 線強度で、 $I_{\text{Std}}^{\text{KIGAM}}$ は化学組成が既知の標準物質の X 線強度である。これらの値を用い、マトリクス補正では、

$$k^{\text{名大}} = k_{\text{Min}}^{\text{名大}} \cdot k^{\text{KIGAM}}$$

を用いる。

2. 2. 鉛に対するトリウムの干渉

モナズ石及び鉛の標準物質（核燃料物質を含まない）の X 線強度を測定し、以下の式により、干渉補正係数($f^{\text{名大}}$)を求める。

$$f^{\text{名大}} \cdot I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{ThMa}) = I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{app}) - I_{\text{Pb-std}}^{\text{名大}} \cdot \frac{I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}(\text{app}) - f_{\text{Pb-Th}}^{\text{KIGAM}} \cdot I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}(\text{ThMa})}{I_{\text{Pb-std}}^{\text{KIGAM}}(\text{PbMa})}$$

ここで、 $I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})$ は年代測定総合研究センターで測定したモナズ石の Th Ma 線の強度、 $I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{app})$ は年代測定総合研究センターで測定した Pb Ma 線の見かけの強度、 $I_{\text{Pb-std}}^{\text{名大}}$ は鉛の標準物質の X 線強度、 $I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}(\text{app})$ は韓国地質資源研究院で測定したモナズ石の見かけの強度、 $f_{\text{Pb-Th}}^{\text{KIGAM}}$ は韓国地質資源研究院における干渉補正係数、 $I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}(\text{ThMa})$ は韓国地質資源研究院で測定したモナズ石の Th Ma 線の強度、及び $I_{\text{Min}}^{\text{KIGAM}}(\text{ThMa})$ は韓国地質資源研究院で測定した鉛の標準物質の X 線強度である。 $f_{\text{Pb-Th}}^{\text{KIGAM}}$ は、韓国地質資源研究院において、トリウムを含み、鉛を含まない物質を用いて決定する。そして、鉛の特性 X 線強度 $I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{PbMa})$ を、

$$I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{PbMa}) = I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{app}) - f^{\text{名大}} \cdot I_{\text{Min}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})$$

として求める（実際には、これにイットリウムの干渉補正が加わる）。

2. 3. ウランに対するトリウムの干渉

ウランに対するトリウムの干渉補正では、2つの組成の大きくことなるモナズ石の X 線強度を測定し、以下の式により干渉補正係数 ($f^{\text{名大}}$) を求める。

$$\frac{I_{\text{Mnz1}}^{\text{名大}}(\text{app}) - f^{\text{名大}} \cdot I_{\text{Mnz1}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})}{I_{\text{Mnz2}}^{\text{名大}}(\text{app}) - f^{\text{名大}} \cdot I_{\text{Mnz2}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})} = \frac{I_{\text{Mnz1}}^{\text{KIGAM}}(\text{app}) - f^{\text{KIGAM}} \cdot I_{\text{Mnz1}}^{\text{KIGAM}}(\text{ThMa})}{I_{\text{Mnz2}}^{\text{KIGAM}}(\text{app}) - f^{\text{KIGAM}} \cdot I_{\text{Mnz2}}^{\text{KIGAM}}(\text{ThMa})}$$

ここで、 $I_{\text{Mnz1}}^{\text{名大}}(\text{app})$ は年代測定総合研究センターにおける一つ目のモナズ石の見かけの U M8 線強度、 $I_{\text{Mnz1}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})$ は年代測定総合研究センターにおける一つ目のモナズ石の Th Ma 線の強度、 $I_{\text{Mnz2}}^{\text{名大}}(\text{app})$ は年代測定総合研究センターにおける二つ目のモナズ石の見かけの U M8 線強度、 $I_{\text{Mnz2}}^{\text{名大}}(\text{ThMa})$ は年代測定総合研究センターにおける二つ目のモナズ石の Th Ma 線の強度、 $I_{\text{Mnz1}}^{\text{KIGAM}}(\text{app})$ は韓国地質資源研究院における一つ目のモナズ石の見かけの U M8 線強度、

$I_{Mnz1}^{KIGAM}(ThMa)$ は韓国地質資源研究院における一つ目のモナズ石の Th Ma 線の強度, $I_{Mnz2}^{KIGAM}(app)$ は韓国地質資源研究院における二つ目のモナズ石の見かけの UMβ 線強度, $I_{Mnz2}^{KIGAM}(ThMa)$ は韓国地質資源研究院における二つ目のモナズ石の Th Ma 線の強度, f^{KIGAM} は韓国地質資源研究院における干渉補正係数である. f^{KIGAM} は, 韓国地質資源研究院においてトリウムを含み, ウランを含まない物質を用いて決定する. そして, 真の特性 X 線強度 $I_{Min}^{名大}(UM\beta)$ を

$$I_{Min}^{名大}(UM\beta) = I_{Min}^{名大}(app) - f^{名大} \cdot I_{Min}^{名大}(ThMa)$$

として求める。

分光器の特性は常に一定ではなく, 分光器を調整した場合に変化するほか, さまざまな要因により時間がたつにつれ徐々に変化していく. そのため, 定期的に測定を行っている. また, 研磨により表面状態が変化することに対応するため, 定期的に韓国地質資源研究院で標準物質として用いる鉍物の校正を行っている.

以上のようにして, 年代測定総合研究センターでは核燃料物質を用いることなく, 鉍物を標準物質として CHIME 年代測定を実施している.

3. バルブ駆動系の改造

JCXA-733 では, 真空系のバルブやビームシャッターをコンプレッサーで圧縮した空気を電磁バルブで制御することにより駆動している. このコンプレッサーユニットには水フィルターが取り付けられているが, 完全に水分を除去することは不可能である. そのため, 残留している水分の影響で, 電磁弁やビームシャッターのソレノイドの動作不良をたびたび起こしていた. そこで, 圧縮空気を用いる代わりに乾燥窒素を用いるように装置を改造した.

本体の圧縮空気導入部に乾燥窒素を導入するようにし, コンプレッサーの出力はプラグで蓋をした. 万が一乾燥窒素がない状態で急を要する測定を行わなければならない場合に備えて, 圧縮空気による駆動に切り替えることも可能にしてある. この改造により, 電磁弁やソレノイド等のメンテナンス頻度が下がることが期待できる.

4. 装置の使用状況

2台の JCXA-733 を用いて, 2010 年も従来通り CHIME 年代測定や関連する測定及び開発を実施した. これらの中には, 学内外の研究者等との共同研究を含んでいる. それらの成果は, 今後発表される予定である. 今年度は大きな故障はなく, 大規模改造も実施しなかった. 汎用機でレンズ冷却系のトロコイドポンプを油漏れが発生したために交換した. また, ロータリーポンプ (セパレート型) のモーターも作動音が著しく大きくなったため交換した. これら以外に, 定期的に行っている保守 (鏡筒のクリーニング等) を実施した.

2010 年の成果として, まず, 若いモナズ石の CHIME 年代測定に成功し約 16Ma の年代が得られたことがあげられる. このような若い年代の鉍物の CHIME 年代測定に成功したのは, 年代測定総合研究センターが世界で初めてである. また, 木村石のランタニドを含む EPMA 定量分析を行い, 年代測定総合研究センターで開発した測定条件で高精度な分析が可能であることが示された (Jiao *et al.*, in prep.). この測定では, Kato (2005)の補正係数を Pr Lβ 線に対応させたものを用い

た。ランタニドの高精度 EPMA 定量分析が可能であることは、分光器を改造して高波長分解能を実現していることに加え、ランタニドの標準物質にフッ化物やリン酸塩ではなく、電子線照射に対してより安定なケイ酸塩ガラスを用いていることによるものであると考えられる。さらに、昨年度（加藤・鈴木, 2010）報告した造岩鉍物中の酸素の EPMA 定量分析法を完成させた（Kato and Wallis, in review）。

これらに加え、韓国地質資源研究院との共同研究として、研究機関ごとの SHRIMP の分析結果の比較と標準物質として用いられる鉍物の信頼性に関する基礎研究も実施した。

引用文献

- Cho D.L., Kato T. and Suzuki K. (2006) A working standard technique for determination of interference correction factors and preparation of standard materials for CHIME dating. *Journal of Korean Earth Science Society*, **27**, 521 – 527 (in Korean with English abstract).
- Kato T. (2005) New accurate Bence-Albee α -factors for oxides and silicates calculated from the full-PAP procedure. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **29**, 83 – 94.
- 加藤丈典・鈴木和博 (2009) CHIME の現状と稼働状況 (2008 年度). *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **XX**, 31 – 37.
- 加藤丈典・鈴木和博 (2010) CHIME の現状と稼働状況 (2009 年). *名古屋大学加速器質量分析計業績報告書*, **XXI**, 25 – 31.
- 加藤丈典・趙騰龍・鈴木和博 (2005) 「ワーキング・スタンダード」を用いた、CHIME 年代測定用標準物質及び干渉補正係数の決定方法. *名古屋大学博物館報告*, **21**, 43 – 49.
- Smellie J.A.T., Cogger N. and Herrington J. (1978) Standards for quantitative microprobe determination of uranium and thorium with additional information on the chemical formulae of davidite and euxenite-polycrase. *Chemical Geology*, **22**, 1 – 10.
- Suzuki K. and Adachi M. (1991a) 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 – 356.
- Suzuki K. and Adachi M. (1991b) The chemical Th-U-total Pb isochron ages of zircon and monazite from the Gray Granite of the Hida terrane, Japan. *Journal of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University*, **38**, 11 – 37.