

CHIME の現状と稼働状況 (2009 年)
Status report on the CHIME dating system at Center for Chronological Research,
Nagoya University in 2009

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

¹Center for Chronological Research, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8602, Japan.

*Corresponding author. E-mail: kato@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

The CHIME dating is performed using two electron microprobe (EMP) equipments (JCXA-733, JEOL, Tokyo) at the Center for Chronological Research, Nagoya University. The one equips four wavelength dispersive spectrometers (WDS) and the other does three WDS. Those EMP equipments were customized by the authors for improvement: stability, sensitivity, wavelength resolution *etc.* Two customized analyzing crystals were installed on the EMP to improve wavelength resolution. The liquid nitrogen trap (cold trap) was installed to reduce surface contamination.

The integrated machine time was about 2,500 hours for the CHIME dating in 2009. The total number of analysis points was over 40,000 excluding 2-dimensional mapping.

Keywords: CHIME dating; electron probe microanalysis, geochronology

キーワード: CHIME 年代測定; EPMA; 地質年代測定

1. はじめに

名古屋大学年代測定総合研究センターには、CHIME 年代測定 (Suzuki & Adachi, 1991a & 1991b) を実施するため、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 台の波長分散型分光器を備え、汎用機は 3 台の波長分散型分光器を備えている。1 台の分光器には、2 つの分光結晶を取り付けることが可能である。すべての分光器は垂直型で、X 線取出し角は 40 度である。汎用機には、波長分解能を向上させるため改造した (加藤・鈴木, 2009) 分光結晶が取り付けられている。

汎用機には液体窒素トラップ(733-LNT)を 2009 年に増設した。液体窒素トラップは、電子線及び X 線を通過させるための穴のあけられた銅製フィンを対象物レンズと試料の間に挿入するものである。フィンは液体窒素で冷却されてコールド・トラップとして作用し、試料室内の炭化水素等を吸

着する。これにより、特に軽元素の分析で問題となる表面吸着の問題が改善された。しかし、3~4時間ごとに液体窒素を補給する必要があるため、CHIME 年代の連続測定等の長時間連続分析に使用するのは困難である。

CHIME 年代測定装置専用機では、4 個の PET (Pentaerythritol) の 002 面を用いて Th・U・Pb 及び Y を同時に計測でき、1 点の分析時間は約 17 分である。一方、汎用機で CHIME 年代測定を行うときは、2 個の PET を用いて測定し、1 点の分析時間は約 45 分である。

分析時間が短いため、年代測定はもっぱら CHIME 年代測定専用機で実施している。そして、汎用機は CHIME 年代と岩石の組織の関係を研究する場合の主要造岩鉱物の定量分析や、状態分析及び標準物質や測定法の研究開発のために用いている。さらに、改造など技術開発を行う場合は、まず汎用機を用いて開発・試験を実施し、実用化後に CHIME 専用機に実装するようにしている。

いずれの装置も独自の改造が施してあったり、CHIME 年代測定に特化するためメーカーの仕様とは異なる調整を行ったりして、メーカーの仕様を超える性能を実現している。独自の改造を施しているため、点検や修理については原則として保守業者の技術者に依頼せずに実施している。ただし、時間がかかる大規模な工事等については、メーカーに依頼してメーカーの基準での調製を実施した後、CHIME 年代測定及び関連する研究に最適な条件となるよう調整し直している。さらに、定量分析における補正係数の独自開発 (Kato, 2005) や標準物質に関する研究開発 (加藤ほか 2005 や Cho *et al.*, 2006) などを行い、高精度 CHIME 年代測定を実現している。

2. 主要な開発

名古屋大学年代測定総合研究センターでは、既存技術による CHIME 年代測定を実施するだけでなく、新たな測定法の開発も実施している。また、EPMA を独自に改造し高性能化をはかっている。また、高性能化のみならず、電子部品等が生産中止となったためにメーカーでは修理不可能になってしまった部分を設計し直すことも行っている。

2. 1. バッデレイ石の CHIME 年代測定

CHIME 年代測定は、原理的にはウランやトリウムを含む鉱物で、初期鉛を含まないか又は一定であると仮定できる鉱物であれば適用可能である。モナズ石やジルコンなどについては測定手順が確立していて (Suzuki & Kato, 2008 など)、名古屋大学年代測定総合研究センターでは容易に年代測定を実施することが可能である。しかし、他の鉱物については上記の鉱物と同じ手順で測定可能であるかどうか不明な部分がある。特に X 線分光分析の視点から、バックグラウンド測定位置などについて十分検討する必要がある。

2009 年は、バッデレイ石の測定手順の開発を、韓国地質資源研究院と共同で実施した。バッデレイ石は化学組成が ZrO_2 の鉱物である。ジルコンと同様に少量のウランを初生的に含むことができ

る（一般に U/Th 比は大きい）。また、鉛を初生的に含まないと考えられている。そのため、CHIME 年代測定を適用することが可能である。バッドレイ石は電子線照射による損傷がジルコンと同程度であり、X 線の計数時間についてはジルコンと同じで問題がない。そこで、特にバックグラウンドの測定位置について検討を行った。

Zr はバッドレイ石の主要な構成元素であるが、その L_{II} 吸収端 ($E = 2.305 \text{ keV}$) が Pb Ma 線の高角側（低エネルギー側）に存在する。吸収端では X 線強度が不連続になるため、高角側のバックグラウンド強度は Pb Ma 線と Zr の L_{II} 吸収端の間で測定しなければならない。しかし、その部分には Th や Nb の特性 X 線が存在するためバックグラウンド強度を測定することが不可能である。また、Pb Ma 線の低角側にも Nb などの特性 X 線が存在するため、バックグラウンドの測定が極めて困難になる。したがって、Pb Ma 線をバッドレイ石の CHIME 年代測定で用いることは容易ではない。そこで、Pb Mb 線について検討した。Pb Mb 線の低角側（高エネルギー側）に Zr の L_I 吸収端 ($E = 2.222 \text{ keV}$) が存在するものの X 線強度の不連続の影響は小さいため、Pb Mb 線では低角側・高角側ともにバックグラウンドの測定が可能である。さらに、Pb Mb 線の強度が極めて小さく Zr の L_I 吸収端での不連続が無視できない場合は、高角側のみでバックグラウンド測定を行い、合成 ZrO_2 を用いて得られた連続 X 線強度の傾きを用いて Pb Mb 線のバックグラウンドを求めることが可能であることも明らかになった。Pb Mb 線にはウランの特性 X 線が干渉するので、その補正が必要である。

2. 2. 造岩鉱物中の酸素の EPMA 定量分析

CHIME 年代測定は、薄片試料の分析が可能であることが大きな利点である。そのため、年代測定と岩石の形成過程の解析をあわせて解明することが可能である。その過程で、造岩鉱物の化学組成を用いて地質温度圧力計を適用する場合など、造岩鉱物の化学組成を正確に知る必要がある。そこで、造岩鉱物中の全元素測定を可能にするため、EPMA による高精度な酸素の定量分析法を開発した。一般に、造岩鉱物中の酸素濃度は、酸素を直接分析するのではなく鉱物が陽イオンの酸化物であることを仮定して求められる。しかし、鉄など異なる価数の元素が含まれる場合、その確かさは自明ではない。酸素も含めて分析することにより、すべての元素の濃度を一定の確かさで知ることが可能になる。

測定法の開発では、できるだけ多くの元素に対応するため、以下の 22 の物質を用いて行った：KNbO₃、ZrO₂、CoO、SrTiO₃、TiO₂、Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、MgO、MgSiO₃、MnO、NiO、YAG、亜鉛—鉛ガラス、モナズ石、閃ウラン鉱、方トリウム石、燐灰石、赤鉄鉱物、珪灰石、ヒスイ輝石及びカリ長石。酸素の測定に使用できる分光結晶は TAP (thallium acid phthalate) と累積多層膜疑似結晶の二種類がある。TAP は波長分解能が高いため、結合状態などの影響を受けてしまう。測定の目的は状態分析ではなく定量分析であるので、ピークシフトの発生しやすい TAP は適切ではない。そこで、分光結晶には累積多層膜疑似結晶の LDE1 を用いることにした ($2d$ は約 6 nm)。累積多層

膜疑似結晶は、波長分解能が悪いが強度が高いという特徴がある。LDE1 分光結晶は、波長分解能が TAP に比べて悪いためピークシフト等の問題が発生しない。

まず、上記の 22 の物質すべてに適用可能なバックグラウンド強度測定位置を決定した。次に、X 線の干渉について検討した。その結果、Cr の一次線及び Na の二次線の干渉補正が必要であることが明らかになった。干渉補正は、Åmli & Griffin (1975) や Donovan *et al.* (1993) の方法で行うことができる。定量補正計算は、超軽元素の分析を含むため、double Gaussian モデル (Merlet, 1992, 1994 & 1995) を用いた。Bence & Albee 法 (Bence & Albee, 1968) は酸化物を仮定しているために使用できない。また、日本電子の EPMA で提供されている ZAF 法 (conventional ZAF) や $\phi(\rho z)$ 法 (surface-center Gaussian) はモデルが古く超軽元素の分析における精度が悪いため、酸素の定量分析に用いることは不適切である。

累積多層膜疑似結晶は、高次反射が生じないといわれている。しかし、日本電子株式会社製 LDE1 でヒスイ輝石及び岩塩を測定したところ、Na $K\alpha_{1,2}$ 線の 2 次線が観察された。ナトリウムの 2 次線は、酸素の $K\alpha$ 線に干渉するため、単結晶を用いた分光結晶と同様に、波高分析を行う必要である。しかし、ガスフロー型比例計数管のエネルギー分解能はそれほど高くないため、O $K\alpha$ 線 ($E = 0.525$ keV) と Na $K\alpha_{1,2}$ 線 ($E = 1.041$ keV) を完全に分離することができなかった。そのため、前述の通り Na についても干渉補正を行う必要が生じた。O の $K\alpha$ 線には Al $K\alpha$ 線の 3 次線も干渉するが、Al $K\alpha$ 線のエネルギーが十分高いため ($E = 1.558$ keV)、波高分析により完全に干渉を除去することが可能である。

開発した分析法を、以下の 12 の物質に適用した：TiO₂、Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、MgO、MgSiO₃、MnO、NiO、赤鉄鉱、珪灰石、ヒスイ輝石及びカリ長石。その結果、酸化物として補正計算を行って得られた酸素濃度が正しいと仮定した場合の誤差を検討したところ、rms = 1.007 という結果が得られた。したがって、開発した酸素の分析方法は十分高精度なものであると推定できる。

2. 3. 光学顕微鏡の光源の LED 化

EPMA では試料の高さを正確に制御する必要があるため、光学顕微鏡が備わっている。JCXA-733 では、その照明にタングステンランプ (オリンパス社製 GB-2) が用いられている。近年、照明装置がより高効率なハロゲンランプや発光ダイオード (LED) に置き換わっており、タングステンランプの入手がしだいに困難になりつつある。そこで、光学顕微鏡の照明を LED に置き換えられないか検討するため、試験的に改造を行った。

さまざまな高輝度白色 LED 素子について検討した結果、OSRAM 社製 ZW W5SG-HYJZ-5K8L で良好な像を得ることが可能となった。この LED は、光束が最大 71 lm、輝度が標準 17 cd で、色温度は 5600K である。照明をこの LED に置き換えても十分明るい像が得られたため、現在使用しているタングステンランプが入手不可能になっても現有装置を使用し続ける目途がたった。

現有装置では照明装置に供給する電圧を制御しているため、LED に流れる電流をスムーズに制御

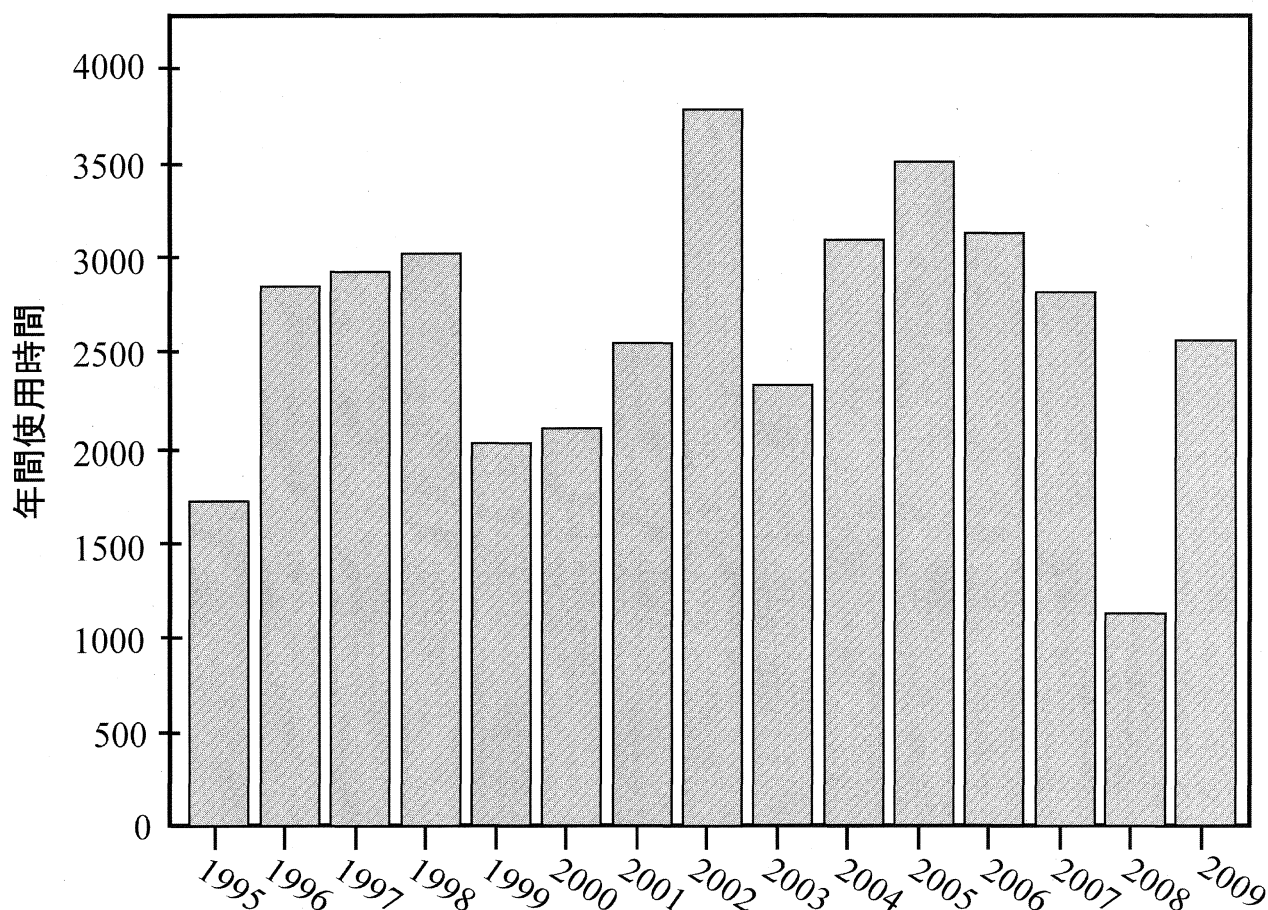


図1 1995年から2009年までの、CHIME年代専用機の年間測定時間。

することができない。そのため、必要に応じて照明の明るさを変化させることが不可能であり、実質的には最大光度か消灯の選択しかできない。よって、LEDによる光学顕微鏡の照明を実用化させるためには、可変型定電流電源を追加して明るさを連続的に変化させることができるようにしていく必要がある。また、高輝度白色LEDを用いると色温度がタングステンランプより高くなる。透過顕微鏡の光源（CHIME年代測定専用機はタングステン電球で、汎用機はハロゲンランプ）は改造していないため、反射顕微鏡と異なる色温度になる。この点についても、反射顕微鏡も高輝度白色LEDに変更するなどといった対策を今後検討する必要がある。

3. 2009年の稼働状況

2009年には特に重大な不具合は発生せず、ほぼ順調に測定を実施することができた。汎用機では、交換後1年程度しかたっていないXe封入型比例計数管が不良となりX線をカウントできないという不具合が発生した。Xe封入型比例計数管は4年程度の寿命があると考えられるため、まずカウンタユニットやプリアンプなどに問題が無いかどうか調査した。しかし、これらの部分には問題

が無いことが確認されたため比例計数管を交換したところ、正常に X 線をカウントできるようになった。この作業のため、約 1 ヶ月程度の間、汎用機を使用することができなかった。また、汎用機の液体窒素トラップのフィンの位置調整のため数日単位で測定できなくなることもあった。液体窒素トラップには電子線と X 線を通過させるための穴があいているが、その位置を分光器に対して正確に調整しなければならない。しかし、位置がフィンの挿入を繰り返しているうちに徐々にずれていき、X 線が分光器に入射しなくなってしまう。そのため、定期的にフィンの位置調整を行い、フィンを挿入した時としていない時で X 線強度に変化が無いことを確認しなければならない。フィンの調整では試料室を大気圧にする必要があるが、結露を防ぐためにフィンの温度が常温にならなければ作業できない。そのため、位置調整と検査を 1 日 1 回しか行うことができない。したがって、液体窒素トラップのフィンの位置を最良の状態に調整するには数日の時間を要する。これらの問題以外に実施した修理は、主に定期的な部品交換であった。

2009 年の CHIME 年代測定機の測定時間は約 2,500 時間であった (図 1)。2008 年は、耐震改修工事のため測定時間が 1,000 時間程度であったが、2009 年は従来通りの時間に戻っている。総測定時間は、39,527 時間に達した。また、2009 年には総測定点数が 90,000 点に達した。その中には、約 43 億年の年代値をもつモナズ石のように、初期地球のモデルに制約を与えるようなものも存在する。

謝辞

造岩鉱物中の酸素の定量分析には、科学研究費補助金（基盤研究（C）No. 19540503）を用いた。光学顕微鏡の LED 化には、科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究 No. 20654051）を用いた。

参考文献

- Åmli, R. and Griffin, W.L. (1975) Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *American Mineralogist*, 60, 599 – 606.
- Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Journal of Geology*, 76, 382 – 403.
- 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).
- Donovan, J.J., Snyder, D.A. and Rivers, M.L. (1993) An improved interference correction for trace element analysis. *Microbeam Analysis*, 2, 23 – 28.
- 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, 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.
- 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.
- Merlet, C. (1992) Quantitative electron microanalysis: new accurate $\Phi(\rho z)$ description. *Mikrochimica Acta*, Supplementum 12, 107 – 115.
- Merlet, C. (1994) An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. *Mikrochimica Acta*, 114/115, 363 – 376.
- Merlet, C. (1995) Maximum of the X-ray depth distribution in EPMA at normal incidence: an analytical expression. *Microbeam Analysis*, 4, 239 – 254.
- 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 – 376.
- 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.
- Suzuki, K. and 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.

日本語要旨

名古屋大学年代測定総合研究センターでは、2 台の電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて CHIME 年代測定及び関連する研究を行っている。1 台は、4 つの波長分散型分光器を備え、もう 1 台は 3 つの波長分散型分光器を備えている。EPMA は、安定性、感度、波長分解能などを向上させるため、独自の改造が施されている。1 台の EPMA に液他窒素トラップを追加し、表面汚染の問題の改善を図った。

2009 年は CHIME 年代測定のために約 2,500 時間装置を使用した。総測定点数は、40,000 点を超えた (面分析を除く)。