

名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部における、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、蛍光X線分析装置及びX線回折計の現状 (2020年度)

Status report on the electron probe microanalyzer (EPMA), XRF and XRD at Division for Chronological Research, Institute for Space–Earth Environmental Research (ISEE), Nagoya University

加藤丈典<sup>1\*</sup>

Takenori Kato<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学宇宙地球環境研究所

<sup>1</sup>ISEE, Nagoya University, Chikusa, Nagoya 464-8601, Japan.

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

Abstract

CHIME (chemical Th-U-total Pb isochron method) dating, quantitative electron probe microanalysis (EPMA) of ultra-trace elements and ultra-light elements are performed using two JCXA-733 (JEOL, Tokyo) at Division for Chronological Research, Institute for Space-Earth Environmental Research (ISEE), Nagoya University. X-ray fluorescence spectrometer (XRF-1800, Shimadzu, Kyoto) and X-ray diffractometer (MiniFlex, Rigaku, Tokyo) are also provided for the joint research program of ISEE in addition to JCXA-733.

Phase analysis software, MATCH! 3 (Crystal Impact GbR) has been introduced for XRD data analysis.

**Keywords:** Electron Probe Microanalysis (EPMA); CHIME dating; X-ray spectrometry

1. はじめに

名古屋大学宇宙地球環境研究所年代測定研究部では、2台の電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)、蛍光X線分析装置 (XRF) およびX線回折装置 (XRD) を共同利用・共同研究の対象機器としている。EPMAのうち1台は昭和57年に納入されたもので、もう1台は平成9年に約10年使用されていた中古物件を寄付して頂いたものである。いずれも5台の波長分散型分光器 (ローランド円の半径140 mm) を備えている。また、同時に4台の分光器でペンタエリスリトール (PET) を用いることが可能で、効率的

表1 分光器の設定例

測定対象	Ch. 1	Ch. 2	Ch. 3	Ch. 4	Ch. 5
造岩鉱物の主要元素	TAP	PET	LiF	PET	TAP
CHIME 年代測定		PET	PET	PET	PET
石英中のチタン	TAP	PET	PET	PET	PET
石英中のアルミニウム	TAP	PET			TAP
超軽元素	LDE2	PET	LiF	PET	TAP

かつ高精度なCHIME年代測定(Suzuki and Adachi, 1991a; Suzuki and Adachi, 1991b; Suzuki and Kato, 2008など)や極微量元素の定量分析(Yuguchi et al., 2016; Yuguchi et al., 2020)を行っている。CHIME年代測定は、鉱物の種類や年代に依存するものの、最短17分で1点の測定が可能である。累積多層膜疑似結晶( $2d =$ 約10 nm及び $2d =$ 約6 nm)、鉛ステアレート(Pb-STE)や、タリウム酸フタレート(TAP)およびフッ化リチウム(LiF)が使用可能である。表1に測定対象ごとの分光器の設定例を示した。標準物質さえ準備できれば、BからUまでの元素の測定が可能である。特定の元素や測定目的に最適化した調整を行っており、CHIME年代測定やその他の極微量元素の高精度・高確度分析に応用している。分光器の最適化を行うことにより、新生代のCHIME年代測定(Imayama and Suzuki, 2013; Maw Maw Win et al., 2016)や、花崗岩マグマの温度領域においてTi-in-zircon温度計(Yuguchi et al., 2016)やTITANIQ温度計(Yuguchi et al., 2020)が可能になっている。また、2020年度は石英中のアルミニウムの高精度測定や、超軽元素の測定法確立に着手した。

現有のEPMAは製造から35年以上経過し、メーカーの保守は終了している。そのため、故障対応はすべて自前で行っている。また、基本設計は1970年代のもので、制御用コンピューターにはLSI-11/23が用いられている。LSI-11/23の処理速度が今となっては遅いため、LSI-11/23はモーター駆動などの基本動作のみに用い、定量分析や年代測定などのデータ処理は通常のパソコンで行うようになっている。各種ユーザーインターフェイスが旧式であり操作に熟練を要する。必要性の高いものから改良し、共同研究者等が自分で操作できる部分を増やしていきたい。

XRF(XRF-1800)とXRD(MiniFlex)はメーカーのサポートが継続している。2019年度は大きな故障がなく順調に稼働した。ただし、X線管球の寿命が来ることが予想されるため、対応を検討しておく必要がある。

## 2. 2020年の装置の状況

EPMAのうち1台は、X線検出系にORTEC社のモジュールを使用している。プリアンプの1台が故障し電源ラインに影響を与え、結果としてアンプ/シングルチャンネルアナライザーモジュールを損傷させる不具合が生じた。原因特定の過程で予備のアンプ/シングルチャンネルアナライザーモジュールを複数損傷させてしまった。今後の保守体制を考えると、損傷したモジュールの修理が必要である。しかし、すでにメーカーの保守は終了しているため、どのように修理するか対応を検討中である。ORTEC社のモジュールを使用し続けることが困難な場合は、保守用の在庫を利用して日本電子株式会社製のシステムに交換することを検討する。また、EPMAの冷却水の温度が高くなる不具合が発生した。冷却水循環装置の冷媒系統の膨張弁が破損しており、交換修理を行った。そのほか、セパレート型油回転真空ポンプのモーター交換などを実施した。

XRDのデータ処理に、これまでICDDのソフトウェアを使用していた。しかし、保有するバージョンはWindows10をサポートしておらず、また、Windows10のアップデートによりネイティブ環境では正常に起動させることができなくなってしまった。仮想環境でICDDのソフトウェアを使用してデータ処理を行っていたものの、セキュリティの確保が困難であるとともに、著しく使いづらい状況であった。そこで、Crystal Impact社のMATCH! 3を導入した。これにより、信号処理に加え、リファレンスパターンのデータベースを用いた相同定も可能になった。データベースにはICDDのPDFのほか、Crystallography Open Databaseのものも使用可能である。

## 3. EPMAのX線検出系のS/N向上

近年、極微量元素測定など微弱な特性X線計測をようする分析の割合が増えている。極微量元素のEPMA定量分析ではX線強度とP/Bのどちらも重要であるが、両者を両立させることは困難である。現実的な時間で分析を行うにはある程度X線強度を犠牲にしてでもP/Bを向上させた方が良い場合がしばしばある。また、ノイズも極微量元素測定を困難にする要因の一つである。そこで、2020年度はノイズの影響を少なくすることにした。ノイズの原因は様々であるが、その中で波形整形器のS/Nに着

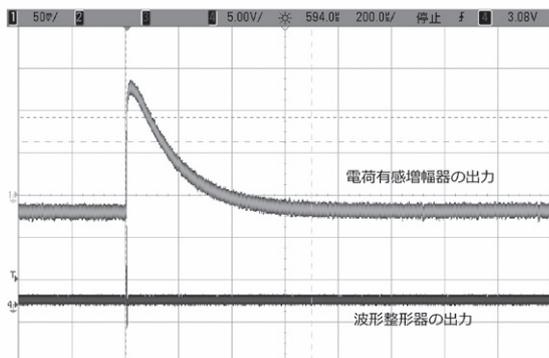


図1 電荷有感増幅器の出力波形

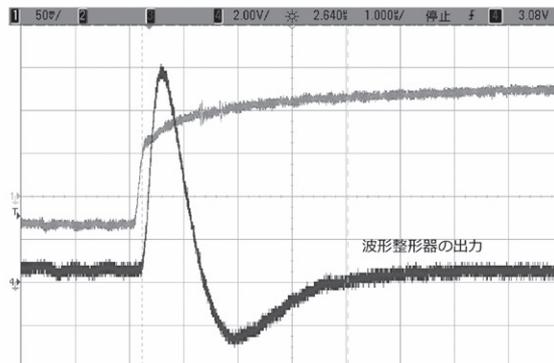


図2 現有装置の波形整形器の出力波形

目した。EPMAの波長分散型分光器では通常検出器に比例計数管を用いる。比例計数管の出力は電荷有感増幅器で増幅される。電荷有感増幅器の出力は、指数関数的に減少する信号である(図1)。この波形の時定数は比較的時間が長いので、その後の信号処理には使いづらい。そこで、波形整形器で幅の短いパルス信号に変換する。この時、どのような波形に変換するかによってS/Nが変化する。もっともS/Nが高いのは、 $\exp(-t/\tau)$ の式であらわされるカस्प型である。しかし、カस्प型は無限に続く長いテールを持つため波形整形器としては好ましくない。そのため、異なる波形が用いられる。現有装置では、オペアンプ・抵抗・コンデンサーを用いたアナログ回路によるアンダースhoot補正無しの疑似ガウシアンフィルタとなっている(図2)。この波形は回路が単純になる利点があるが、S/Nはそれほど良くない。カस्प型に比べ、約1.88倍の「ノイズ」となる。そこで、台形フィルタを用いることによりS/Nを向上させることにした。台形フィルタであれば、カस्प型の約1.08倍の「ノイズ」に抑えることが可能である。しかし、台形フィルタをアナログ回路で実現しようとすると回路規模が大きくなってしまふ(Radeka, 1972)。そこで、A/D変換器とFPGAによるデジタルフィルタを用いることにした。

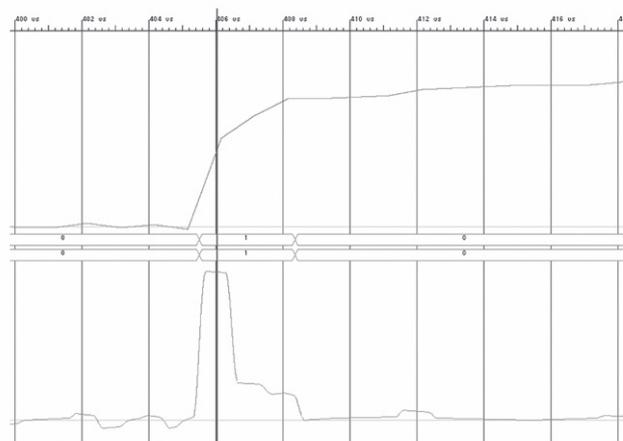


図3 台形フィルタの出力波形

台形フィルタの伝達関数 $H(z)$ は、

$$H(z) = [1 - \exp(-T_{clk}/\tau_d)z^{-1}][(1 - z^{-n_a})/(1 - z^{-1})][(1 - z^{-n_p})/(1 - z^{-1})](z^{-1}/n_d) \quad (式1)$$

とあらわされる。ここで、

- $T_{clk}$  サンプル間隔
- $\tau_d$  入力信号の減衰時間
- $n_a + n_p$  上底のクロック数
- $n_p$  ピーキング時間のクロック数

である。これは、パイプラインアーキテクチャで実装可能な形になっている。そこで、Zynq-7020を用いて実装したところ、サンプリングクロック50 MHzでパイプライン動作させることができた。また、遅延は8クロックで、サンプリング周波数50 MHzの場合は160 nsになる。これは、EPMAのX線検出器では無視できる長さである。電荷増幅器の出力を用いた場合の台形フィルタの出力波形を図3

に示す。正しくピーク検出していることがわかる。テールの形状は電荷有感増幅器の出力波形の立ち上がり部分の形状の影響である。波高分析ではテールの無いきれいな台形の方が扱いやすいため、電荷有感増幅器の改良も今後検討する必要がある。また、SoCのPS (Processing System) 上で動作するソフトウェアの倍精度浮動小数をPL (Programmable Logic) 側でフィルター回路が用いる固定小数に変換している。この部分の回路規模が大きいため改良を検討している。

#### 4. 共同利用・共同研究

2020年度の一般共同研究として、

- ・石英中のチタン・アルミニウム濃度の定量分析に基づく石英の結晶化プロセスの解明
- ・近畿地方、“新規”花崗岩類のCHIME年代

を実施した。また、今後申請予定の課題の準備として、ホウ素などの超軽元素の定量分析法を開発した。この過程で、超軽元素の補正計算に用いるPROZA96モデル (Bastin et al., 1998) の実装をテストし、デバッグした。

#### 5. まとめ

本年度はEPMAのX線検出系の故障以外はおおむね順調に稼働した。X線検出系の故障により、オルテック製のモジュールの予備を多く使用してしまった。今後の運用を考えると、故障したモジュールのリペアも検討していく必要がある。また、ネットワークを活用したデータ転送など、リモート環境への対応も今後検討していく。

#### 謝辞

台形フィルターの実装などEPMAの改良のため、ISEE所長リーダーシップ経費を用いた。

#### 引用文献

- Bastin, G.F., Dijkstra, J.M. and Heijligers, J.M. (1998) PROZA96: an improved matrix correction program for electron probe microanalysis, based on a double Gaussian  $\phi(\rho z)$  approach. *X-ray Spectrometry*, **27**, 3 – 10.
- 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 Mineralogists*, **98**, 1393 – 1406.
- Maw Maw Win, Enami, M. and Kato, T. (2016) Metamorphic conditions and CHIME monazite ages of Late Eocene to Late Oligocene high-temperature Mogok metamorphic rocks in central Myanmar. *Journal of Asian Earth Sciences*, **117**, 304 – 316.
- Radeka, V. (1972) Trapezoidal filtering of signals from large germanium detectors at high rates. *Nuclear Instruments and Method*, **99**, 525 – 539.
- Suzuki, K. and Adachi, M. (1991a) Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa pragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the 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.
- Yuguchi, T., Iwano, T., Kato, T., Sakata, S., Hattori, K., Hirata, T., Sueoka, S., Danhara, T., Ishibashi, M., Sasao,

- E. and Nishiyama, T. (2016) Zircon growth in a granitic pluton with specific mechanisms, crystallization temperatures and U-Pb ages. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, **111**, 9 – 34.
- Yuguchi, T., Ogita, Y., Kato, T., Yokota, R., Sasao, E. and Nishiyama T. (2020) Crystallization processes of quartz in a granitic magma: Cathodoluminescence zonation pattern controlled by temperature and titanium diffusivity. *Journal of Asian Earth Sciences*, **192**, 104289.