

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線分析装置およびX線回折計の状況 (2019年度)

**Status report on the electron probe microanalyzer (EPMA), XRF and XRD at
Division for Chronological Research, Institute for Space–Earth Environmental Research,
Nagoya University in 2019**

加藤丈典^{1*}

Takenori Kato¹

¹名古屋大学宇宙地球環境研究所

¹ISEE, 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 and quantitative analysis of ultra-trace elements are performed with two JCXA-733 (JEOL, Tokyo) electron probe microanalyzers (EPMA) 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 EPMA. The control computers of XRF and XRD have been replaced by the 64-bit version of Windows 10 based computers.

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線回折計 (XRD) をX線関連の共同利用・共同研究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年に中古物件を寄付していただいたものである。いずれも5台の波長分散型分光器 (ローランド円の半径は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) を行っている。鉱物の種類や化学組成にもよるが、約17分で1点の年代測定が可能である。PETのほか、累積多層膜疑似結晶 ($2d = \text{約}10 \text{ nm}$ 及び $2d = \text{約}6 \text{ nm}$)、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。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。X線検出系のノイズは、メーカーの基準が1 cps以下となっている。また、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。その結果、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ける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。

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。また、LSI-11/23とパソコンの通信速度がしばしば問題になることがあり、今後改良する余地がある。

EPMAと異なりXRFとXRD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. 2019年の装置の状況

EPMAでは、まず、対物レンズの冷却オイルの漏洩があったため、オイルリザーバー部のオーバーホールを行った。さらに、ロータリーポンプが破損したため交換した。また、二次電子・反射電子像にノイズが入り使用に耐えない状態となった。調査の結果、2008年の改造(加藤・鈴木, 2009)で製作した部品にはんだ付け不良があり、接触不良となっていたことが判明した。不良部分を修理したところ、不具合は解消された。それ以外に、定期的実施している部品交換を行った。対物レンズ冷却系統のオーバーホールで時間がかかったものの、修理・保守対応を除けばおおむね順調に稼働し、特段の性能劣化は見られなかった。

XRFとXRDの制御用コンピューターをWindows 2000からWindows 10 (64ビット)に置き換えた。XRFについては、Windows 10化にあわせて本体内蔵の組込みコンピューターのファームウェアアップデートも実施した。これらの装置では最新のOSが使えることと処理速度が向上したことから運用方法を見直し、利用者自身でオンラインによるデータ転送を行えるようにして利便性を向上させた。しかし、Windowsアップデートを行ったところ、XRDで使用していたICDD (International Center for Diffraction Data) のデータベースであるPDF-2 (2004年版)と検索アプリケーションのSIeve (2004年版) のライセンス認証ができなくなってしまった。文字コードの処理に起因する不具合によりアクティベーションのようなコードを取得できなくなったためと推定できたものの、解決には至らなかった。また、サポート対象外となっているため、ICDDによる対応も得られなかった。天然試料の鉱物の同定であれば2004年版のデータベースで十分であることから、仮想環境を用いてこれらのソフトウェアをとりあえず使用可能にした。しかし、利便性が良くないため、2020年度に新しいソフトウェアを導入することを検討している。

3. 2019年の利用

2019年度におけるEPMAおよびXRFの主な利用として、以下のものがある。

- ・花崗岩中の石英に含まれる極微量TiのEPMA定量分析
- ・マグマの成因解明のためのランプロファイアーの全岩化学組成分析
- ・極微量EPMA定量分析のための分光結晶の特性解析
- ・宇宙塵の表面観察とEPMA定量分析
- ・イオン注入を行ったカンラン石の表面観察

4. 2020年の改良予定

前述の通りXRDのデータ解析ソフトは仮想環境を用いて動作させている。しかし、利便性が悪く、また、不適切な操作でファイルシステムを破損させる危険性があることから、Windows 10で動作可能なソフトウェアの導入を検討する。現在、ソフトウェアの選定作業を行っている。

XRFとXRDは64ビットOSに移行できたが、EPMAの制御用PCは32ビットOSのままである。これは、一部ソフトウェアが32ビットOSを仮定しているためである。今後の保守性を考えると、EPMAの制御用PCも64ビットOSに移行する必要があると考えている。ハードウェアについては大幅な変更を行わずにOSの移行は可能であるため、使用しているソフトウェアを64ビットOSでも動作するように修正

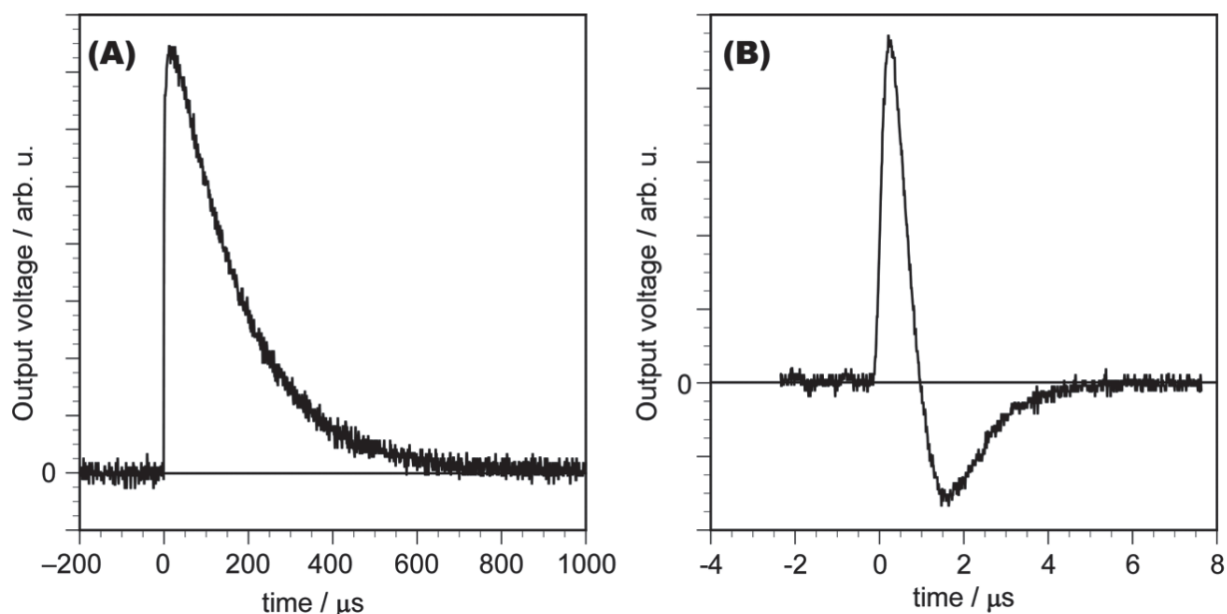


図1 プリアンプの出力 (A) と波形整形フィルターの出力 (B)

するのみで可能である。

EPMAで複雑な組織を持つ試料や、極微細粒子を分析する場合は、試料の観察を十分行い、測定対象や研究目的を良く理解した者が測定位置を決定することが重要である。最近のEPMAであれば二次電子像や反射電子像を観察しながら測定位置を決めることが可能である。しかし、現有装置では電子線を走査した後にスポット分析に切り替えと電子ビームの位置がずれてしまうため、光学顕微鏡のみで分析位置を決めなければならない。現有装置ではスキャンモードからスポットモードに切り替えるときにスイッチを用いて単純に走査コイルを切り離す。そのため、ヒステリシスにより中心に戻らないためビーム位置が定まらない。より効率的な分析を実現するために、位置ずれの生じないスキャンジェネレーターを製作することを検討している。スキャンモードからスポットモードに切り替える際に、走査コイルを切り離す前にヒステリシス除去を行うことで安定したビーム位置を実現する。2008年に改造した時に比べ、安価で高性能なSoCが使用可能であり、シンプルなハードウェアでより高度な機能を実装できると考えている。

また、極微量EPMA定量分析をさらに発展させるため、X線検出系の改良も検討している。比例計数管の出力はチャージアンプであるプリアンプユニットにより、指数的に減衰するパルスに変換される(図1A)。このままでは波高分析や計数を行う上で扱いにくいいため、波形整形フィルターを用いる(図1B)。極微量EPMA定量分析では、試料で発生するX線のP/Bに加え、検出系のS/Nも問題になってくる。雑音の原因として、プリアンプの初段に用いられているFETの熱雑音がある。そのため、信号にホワイトノイズが重なった状態になっている。熱雑音のS/Nに与える影響は後段の波形フィルターの特性により変化する。理論的なS/Nは伝達関数を用いて予測可能である。現有装置ではオペアンプを用いたアンダーシュート補正無しの疑似ガウシアンフィルターとなっている(図1B)。これをゲルマニウム検出器などで用いられる(例えばRadeka, 1972)方法であるデジタル信号処理によるトラペゾイダルフィルターにすることにより、S/Nの改善が期待される。Radeka (1972)はアナログ回路でトラペゾイダルフィルターを実現したが、現在であればA/D変換器とFPGAの組合せで実現できるうえ、パラメータの変更も容易で個々の分光器の特性に合わせた最適なフィルターを実現できるはずである。

4. まとめ

本年度EPMAはおおむね順調に稼働した。XRFとXRDの制御用PCを64ビット版Windows 10を搭載したものに更新した。これで、EPMA、XRF、XRDのすべてでセキュリティーを確保してネットワークを利用する環境が整った。今後、データ転送など、どのような利便性向上が図れるのか検討していく。また、極微量元素のEPMA定量分析をさらに発展させていく。

謝辞

XRFとXRDの制御用PCの更新のため、ISEEの装置維持費を配分していただいた。

引用文献

- Imayama, T., 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.
- 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, 31-38.
- Maw Maw Win, Enami, M., 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., 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., 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., 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., 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., 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.

日本語要旨

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、日本電子株式会社製JCXA-733) を用い、U-Th-Pb系のサブグレン年代測定や極微量元素定量分析を実施している。また、今年度から蛍光エックス線装置 (株式会社島津製作所製XRF-1800) およびエックス線回折計 (株式会社リガク製MiniFlex) も共同利用・共同研究対処機器としている。XRFとXRDの制御用PCを64ビット版Windows 10を搭載したものに置き換えた。