

令和 6 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K20529

研究課題名（和文）圧縮イオン源を用いた超高感度希ガス質量分析計の開発による新たな地球惑星科学の開拓

研究課題名（英文）Development of an ultrasensitive noble gas mass spectrometer equipped with a compressor ion source to open a new field in earth and planetary sciences

研究代表者

角野 浩史（Sumino, Hirochika）

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：90332593

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では希ガス質量分析計に、高速回転するローターにより希ガスをイオン源に集めるガス圧縮機構の導入と、四重極静電レンズを備えたイオン源と検出器の高安定化・高精度化を施し、従来よりも微量の希ガス同位体の検出を可能にするとともに、これを微小な試料からの希ガス抽出が可能で小型加熱炉や顕微赤外レーザーアブレーションシステムと組み合わせることで、様々な由来深度のダイヤモンドや、流体包有物やメルト包有物を含むかんらん岩やクロムスピネル試料に、プルームの上昇やプレートの沈み込みなどによる、マントル内化学的不均質の形成過程の痕跡が残されていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希ガス同位体は地球内部の物質移動に重要な制約を与える重要な地球化学的トレーサーであるが、マントル試料中の濃度が極めて低いため、試料の微細構造等と対応させた局所分析が困難であった。本研究の学術的意義は、希ガス質量分析計を高感度化することで局所分析と微小試料の分析を可能にし、従来よりも精緻にマントルの化学的不均質の進化過程を明らかにしたことにある。本研究で開発した技術は、火山岩中の斑晶に残されている、火山噴火につながるマグマの混合や脱ガス等の過程の解明や、惑星探査機で持ち帰った微小な地球外天体試料の分析に応用できると期待されるため、火山防災や惑星探査の観点で社会に貢献できると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research, a gas compression mechanism to collect noble gases into an ion source of a noble gas mass spectrometer by means of a high-speed rotating rotor was developed. The stability and precision of the ion source and the detector of the mass spectrometer were also improved, enabling the detection of noble gas isotopes in smaller amounts than before. By combining this with a compact furnace and a micro-infrared laser ablation system capable of extracting noble gases from small samples, we have found that diamonds of various depths and peridotite and chrome spinel samples containing fluid and melt inclusions preserve traces of the formation process of chemical heterogeneities in the mantle due to plume ascent and plate subduction.

研究分野：同位体宇宙地球化学

キーワード：質量分析 イオン源 希ガス 同位体 超高感度分析 局所分析 レーザー抽出 マントル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

希ガス(貴ガス)はHe、Ne、Ar、Kr、Xeからなる元素の総称であるが、高い揮発性を持ち、化学的に不活性であるため他の物質と相互作用しないことから、特定の鉱物に濃集することがない。また同位体数が多く、全ての元素が質量にのみ依存して振る舞うことから、地球内部の大規模な物質移動について有用なトレーサーである。しかしその有用性に反して、他の元素について二次イオン質量分析(SIMS)などにより近年盛んに行われている局所同位体分析は、希ガスについてはほとんど実用化されていなかった。

これは希ガスが「稀」ガスである、すなわち試料中に一般に極微量(Heで数十ppt以下)でしか含まれないゆえの宿命であるが、このため従来の希ガス分析では、岩石・鉱物などの固体試料から抽出する方法を工夫することで、試料中の異なる部位に含まれる、異なる特徴を持つ希ガス成分を区別してきた。マントル起源の鉱物中で希ガスは、大きさ数 $\mu\text{m}$ から100 $\mu\text{m}$ ほどの流体包有物(気泡あるいは液泡)に主に存在している。しかしこの鉱物がマグマとともに地表に到った後、鉱物の一部が変質し大気起源の希ガスを取り込んだり、鉱物中のUやTh、Kから生じた $^4\text{He}$ や $^{40}\text{K}$ が加わったりすることによって、試料全体としての希ガス同位体比は変化する。そこで試料を真空中で数100に加熱して変質部分の大気希ガスを取り除いた上で、試料をそのまま真空中で砕き、割れやすい流体包有物から選択的に希ガスを抽出することで、試料がマントルで本来もっていた希ガスを分析してきた。しかし流体包有物ごとに希ガス同位体比が異なることを示唆する結果も報告されており、この方法にも限界がある。直径10 $\mu\text{m}$ の流体包有物一つに含まれる希ガスは、例えばHeの同位体のうち微量な $^3\text{He}$ の場合で $10^{-21}$ モル、すなわち600個に過ぎないと予想される。これに対し、本研究代表者がこれまで独自の技術開発により高感度化してきた希ガス質量分析計をもってしても、 $^3\text{He}$ の検出下限は $10^{-19}$ モル(6万個)程度であり、流体包有物一つに含まれる微量の希ガスを同位体分析することは不可能であった。

### 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ本研究では、高速回転するローターにより希ガスをイオン源に集めるガス圧縮機構と、スリットを用いず細いイオンビームを得ることができる四重極静電レンズを希ガス質量分析計の電子イオン源に搭載することで、高いイオン化効率と輸送率、質量分解能を同時に実現し、従来を遥かに超える高感度の希ガス同位体分析を実現することを目的とした。このイオン源の着想は、「究極の高感度化とは、試料から抽出した希ガス分子を全てイオン化して、全て検出すること」という考えから得ている。すなわち従来の質量分析計では、装置全体に拡散した希ガス分子のうち、たまたまイオン源に入った分子のみをイオン化して検出していたが、本研究では、質量分析計内に拡散した希ガス分子を積極的にイオン源に集め、生成するイオンビームを四重極静電レンズにより絞り込むことで、生成したイオンのほぼ全てを、質量分解能を損なうことなく検出器まで到達させることを目標としている。さらにこれらを、磁場の掃引をせずに $^3\text{He}$ と $^4\text{He}$ を同時検出することのできるダブルコレクター質量分析計に搭載することで、高いイオン化効率と輸送率、さらに検出効率を同時に実現し、従来の質量分析計における希ガスの検出下限の、1/100の検出下限を達成することを目指した。

また本研究で開発する装置の応用として、異なる起源の複数の希ガス成分が含まれていることが示唆されている鉱物試料について、レーザーを用いて個別に希ガスを抽出して同位体比を測定することで、包有物ごとに流体の起源に関する知見を得ることも目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究の提案当初は、ガス圧縮のために高速回転する磁気浮上型のローターを組み込んだイオン源を開発する計画であった。このタイプのイオン源は1999年にスイス連邦工科大学で開発され、磁気軸受によって浮上したローターを、真空中で毎秒1500回転の高速で回転させ、その近傍に存在する希ガス分子に特定方向の運動エネルギーを与えることで、イオン源内のイオン化領域(加速した電子が飛んでいる領域)に集める(Baur, AGU Fall Meeting Abstract, 1999; Heck, PhD. thesis, 2005)。しかしその設計を検討する中で、イオン源の近傍に高速回転するローターを設ける場合、本研究で用いる希ガス質量分析計のサイズの制約から完全磁気軸受にすることが難しく、代替として用いるベアリング軸受では大量の脱ガスが避けられないこと、またこのタイプのイオン源は振動に対してきわめて脆弱であり、地震が頻発する日本国内での運用は現実的ではないことなどが明らかになったため、ローターを組み込んだイオン源の開発は断念した。そこで代替案として、質量分析計内にターボ分子ポンプを組み込み、質量分析計内におけるガスの圧力分布が、イオン源部で相対的に高い状態にすることにより、イオン化効率を高めることとした。この方式はMatsumoto et al. (Geochemical Journal, 2010)によって提案され、想定通りの感度の向上も確認されている。しかし市販のベアリング軸受式のターボ分子ポンプを用いたため、軸受に用いられている潤滑油由来の炭化水素等の妨害イオンも大量に発生し、微量の希ガス分析が行えなくなったという問題があった。またローター式であれターボ分子ポンプ方式であれ、ガス圧縮による希ガスの感度向上率はそれぞれの希ガス原子の質量数の平方根に比例するが、例

例えばキセノンの感度を向上させようとする、ヘリウムのイオン化効率が高くなりすぎ、異なる質量/電荷比をもつ同位体を単一の検出器で検出する際に磁場を掃引している間に、希ガス分子を消費し尽くしてしまい、十分なイオン計数を稼げない問題も指摘されている。そこでガス圧縮機構としては、接合部に金属シールを採用した超低リークレート、ローターの回転数を任意に設定可能な磁気軸受型ターボ分子ポンプを新規に開発した。

一方で、四重極静電レンズによるイオンビームの制御をより高精度で行うために、高安定化・高精度マルチチャンネル高圧電源を導入し、また検出器からの微小なシグナルをノイズと分離して検出するための高速プリアンプを導入するなど、希ガス質量分析計の高感度化につながる改良も行った。これにより微量の希ガス同位体検出が従来より安定してできるようになったことと、この質量分析計が低ブランクの希ガス分析を必要とする他課題の研究に継続して使用していることから、質量分析系内に大気を導入することで長期にわたり他の研究の遂行に支障をきたす恐れのあるターボ分子ポンプの取付は、当面見合わせることにした。

さらにこの希ガス質量分析計に加え、微小試料からの希ガス抽出のための小型真空炉と顕微赤外レーザーアブレーションシステム、抽出したガスからの希ガス以外のガス成分を除去するためのゲッターポンプからなる微量希ガス分析システムを構築し、様々なマントル由来試料の分析に用いた。

#### 4. 研究成果

上述のとおり新規に開発したターボ分子ポンプの、希ガス質量分析計の組み込みは本研究課題の実施期間中には実施しなかったが、ローターの回転数の可変機能によるガス圧縮効率の制御が問題なくできていることが確認できた。一方でこれ以外の改良により、従来より安定して微量希ガス同位体の検出が可能となったことで、ダイヤモンドやマントルかんらん岩などの分析が大いに進展した。

まず様々な深さのマントルに由来する天然ダイヤモンドの希ガス同位体分析を実施したところ、シベリア産のダイヤモンドからは、沈み込んだプレート由来の希ガスによる汚染を受けた大陸下マントルに、ブルームによって深部からもたらされた始原的希ガスが寄与していることが明らかとなった。またブラジル産の超深部起源ダイヤモンドの分析では、いくつかの試料で深部マントル起源であることを示す、始原的なヘリウム同位体比とネオン同位体比が得られた一方で、アルゴン・クリプトン・キセノンに関しては沈み込みに由来する成分の寄与が顕著であり、マントル遷移層まで太古の沈み込みの影響が及んでいることが示唆された。

グリーンランド産の37億年前のクロマイト試料から分離した、粒径0.5mm程度のクロムスピネルの一粒ごとの希ガス同位体比分析を試みたところ、クロムスピネルは放射壊変起源<sup>4</sup>Heを大量に含んでおり、その量は37億年という年代とクロムスピネル中のウラン濃度では説明できないことが分かった。マイクロX線CTを用いた観察から、クロムスピネル内部にメルト包有物が含まれていることが確認され、これに相対的に多く存在するウランが、多量の放射壊変起源<sup>4</sup>Heを生成したと考えられた。一方で、マントル起源のマグマ中で晶出したクロムスピネルに含まれていたと想定されるマントル起源のヘリウムは、有意に検出されなかった。このことはクロムスピネルが地表付近に定置した後の、約28億年前の変成作用によりマントル由来のヘリウムがほとんど失われたことを示唆している。

さらに中国東北部に産するマントルかんらん岩に含まれる流体包有物について、顕微ラマン分光法によりCO<sub>2</sub>密度を求め、さらにその一つ一つを別個にレーザーで撃ち抜いて希ガスを抽出して同位体比分析を行ったところ、やはり本研究で開発した小型真空炉を用いたバルク分析で2つの異なる希ガス成分の存在が示唆された試料について、マントル的なヘリウムとアルゴンの同位体比を持つ成分がCO<sub>2</sub>に富む流体包有物に含まれており、一方で放射壊変起源ヘリウムに富み、大気的なアルゴン同位体比を持つ成分がメルト包有物に含まれていることが明らかとなった。それぞれの包有物の形状から推定される形成のタイミングを考慮すると、メルト包有物は、CO<sub>2</sub>に富む流体包有物の形成よりも後に中国東北部地下のマントルに浸透したメルトの名残と考えられる。このことからこの地域のマントルは、アジア大陸東縁から沈み込んだスラブに由来するメルトによって、希ガス同位体比の部分的改変を被っていることが示唆された。

このように本研究により改良した質量分析計と、新たに開発したレーザー局所加熱装置により、鉱物一粒ごと、あるいは鉱物中の包有物の個別の希ガス同位体比分析が可能であることが、天然試料への応用により実証された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fukushima Nanae, Sumino Hirochika, Kobayashi Masahiro, Kagi Hiroyuki	4. 巻 644
2. 論文標題 Two metasomatic events recorded by noble gas characteristics in the Finero mantle wedge: Extreme fractionation (He, Ar) and seawater penetration into the mantle deformation zone	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 121829 ~ 121829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2023.121829	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dobrzhinetskaya Larissa F., O' Bannon Earl F., Sumino Hirochika	4. 巻 88
2. 論文標題 Non-cratonic Diamonds from UHP Metamorphic Terranes, Ophiolites and Volcanic Sources	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reviews in Mineralogy and Geochemistry	6. 最初と最後の頁 191 ~ 255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/rmg.2022.88.04	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Alvarez-Valero Antonio M., Sumino Hirochika, Caracausi Antonio, Sanchez Antonio Polo, Burgess Ray, Geyer Adelina, Borrajo Javier, Rodriguez Jose A. Lozano, Albert Helena, Aulinas Meritxell, Nunez-Guerrero Elena	4. 巻 12
2. 論文標題 Noble gas isotopes reveal degassing-derived eruptions at Deception Island (Antarctica): implications for the current high levels of volcanic activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-23991-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Novais-Rodrigues E., Jalowitzki T., Gervasoni F., Sumino H., Bussweiler Y., Klemme S., Berndt J., Conceicao R.V., Schilling M.E., Bertotto G. and Teles L.	4. 巻 98
2. 論文標題 Partial melting and subduction-related metasomatism recorded by geochemical and isotope (He-Ne-Ar-Sr-Nd) compositions of spinel lherzolite xenoliths from Coyhaique, Chilean Patagonia	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gondwana Research	6. 最初と最後の頁 257-276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gr.2021.06.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Alvarez-Valero A.M., Sumino H., Burgess R., Nunez-Guerrero E., Okumura S., Borrajo J. and Lozano J.A.	4. 巻 588
2. 論文標題 Noble gas variation during partial crustal melting and magma ascent processes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 120635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2021.120635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Sumino H.
2. 発表標題 Volatile recycling in the mantle traced by halogens and noble gases in mantle peridotites and serpentinites
3. 学会等名 Water-Rock Interaction WRI-17/ Applied Isotope Geochemistry AIG-14 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sumino H., Shimizu K. and Komiya T.
2. 発表標題 Noble gas isotope and halogen analyses of Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island to constrain the origin of volatiles in the youngest komatiite magmatism on the Earth
3. 学会等名 33rd Annual V.M. Goldschmidt Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sumino H., Fukagawa M., Fukushima N., Ren J. and Dygert N.
2. 発表標題 Noble gas and halogen characteristics of subcontinental lithospheric mantle beneath southwestern North America and northwestern Africa
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 角野浩史, 清水健二, 小宮剛
2. 発表標題 コロンビア・ゴルゴナ島のビーチサンドから採取したクロムスピネルの希ガス同位体比とハロゲン組成
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会第69回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sumino H., Shimizu K. and Komiya T.
2. 発表標題 Noble gas isotope and halogen compositions of Cr-spinels within beach sand from Gorgona Island, Colombia
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横倉伶奈, 角野浩史, 栗谷豪, 萩原雄貴, 山本順司
2. 発表標題 局所測定によるマンテル捕獲岩中包有物の希ガス同位体比-背弧域大陸下マンテルの希ガス同位体不均質の起源の直接的制約
3. 学会等名 2022年度日本地球化学会第69回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Lena Yokokura, Hirochika Sumino, Takeshi Kuritani, Yuuki Hagiwara, Junji Yamamoto
2. 発表標題 Noble gas isotope ratios of CO <sub>2</sub> fluid inclusions in mantle-derived xenoliths by spot measurement -direct constraints on the origin of noble gas heterogeneity in subcontinental lithospheric mantle beneath back-arc region
3. 学会等名 Goldschmidt 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sumino H., Ikehata K., Shimizu A., Toyama K., Obase T. and Notsu K.
2. 発表標題 Secular variation of helium isotope ratios in Izu Oshima
3. 学会等名 31st Annual V.M. Goldschmidt Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sumino H., Ikehata K., Shimizu A., Toyama K., Obase T. and Notsu K.
2. 発表標題 Secular variation of helium isotope ratios in Izu Oshima: What will be observed in the next eruption?
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角野浩史, 長尾敬介
2. 発表標題 静電四重極レンズによるイオンビーム収束を利用した希ガス質量分析計用電子イオン源の高感度化
3. 学会等名 第69回質量分析総合討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 角野浩史
2. 発表標題 かんらん岩と蛇紋岩のハロゲン組成からみたマンツルの揮発性成分循環
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会第68回年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横倉 伶, 角野 浩史, 栗谷 豪, 萩原 雄貴, 山本 順司
2. 発表標題 マントル捕獲岩中のCO2流体包有物の希ガス同位体比-背弧域大陸下マントルの 希ガス同位体不均質の起源への直接的制約-
3. 学会等名 2021年度日本地球化学会第68回年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ブラジル	ブラジリア大学			
スペイン	サラマンカ大学			
米国	カリフォルニア大学リバーサイド校			