

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13598

研究課題名(和文) 鉱物サブミクロン領域の(U-Th)/He年代測定への挑戦

研究課題名(英文) A challenge to in-situ submicrometer (U-Th)/He chronology for minerals.

研究代表者

坂本 尚義 (YURIMOTO, HISAYOSHI)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：80191485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：(U-Th)/He系は閉鎖温度が低いので、山脈形成過程のような低温領域の地球史復元に有効な年代測定法であるため、鉱物中におけるその場He局所分析が期待されている。しかしながら、Heの局所分析は、現在のところ、最高で数十 μm 領域に限られていて、粒子リコイルロスの飛程を超えられていない。二次中性粒子質量分析法を用い、ジルコン中に含まれるU、Thの放射壊変元素Heの局所その場分析法を開発した。1 ppm以上のHeを粒子リコイルロスの飛程を超える空間分解能 $7\mu\text{m}$ で分析できることを初めて示した。

研究成果の概要(英文)：(U-Th)/He chronology, which show the lowest closure temperature among chronological methods, is useful for analysis of geological history under low temperature such as formation processes of mountains. Thus, in-situ microanalyses of He in minerals are demanded. However, helium microanalyses are limited larger than a spatial resolution of several tens micrometers using conventional techniques, which is not smaller than a typical range of He recoil losses. Here, we develop sputtered neutral mass spectrometry to analyze He in natural zircon crystal. We have succeeded that the in-situ analysis can apply to measure He in zircon having more than 1 ppm concentrations with a spatial resolution of $7\mu\text{m}$ which is much smaller than recoil loss range of alpha-particles.

研究分野：地球化学

キーワード：地球化学 年代学 ジルコン ヘリウム テクトニクス レーザーイオン化 二次中性粒子質量分析法

1. 研究開始当初の背景

(U-Th)/He 系を用いた年代測定は、最も早く提案された年代測定法である (Strutt, 1908). この年代系の特徴は、鉱物中の He の拡散速度が速いため、閉鎖温度が極めて低いこと (アパタイトで約 70°C, ジルコンで約 180°C) である. このため、近年になり低温領域の熱史復元のための熱年代計として再評価を受け、テクトニクス・侵食・気候間の相互作用のタイミングを示す年代測定法や地球表層プロセスの進行を示す速度計として国際的に高く注目を集め始めている (Reiners et al., 2005). 事実、この分析法を主に活用した論文が、科学一般誌である Nature 誌や Science 誌において、2010 年以降に限っても、それぞれ 2 報と 3 報が掲載されており、氷河による山脈地形形成やアンデス・アルプス・グランドキャニオンの地形形成について年代値が入った詳しい歴史が明らかにされつつある. 国内では、主に京都大学 田上高広教授のグループにより推進されている. しかしながら、現状の年代測定法には、(1) 目的鉱物に U と Th が均質に分布していると仮定していること、(2) 放射壊変により生じる α 粒子のリコイル損失の見積もりについて平均を仮定していること という本質的に解決しなければいけない問題が残っている (Harrison & Zeitler, 2005). これらの問題は、He の局所その場分析ができるようになれば解決できる. (U-Th)/He 法における He の局所分析は、レーザー照射法を用いて直径 25 μm 領域において可能になっている (Boyce et al., 2006) が、 α 粒子リコイル距離が約 20 μm であるため、リコイル損失を検定するためには μm 以上の空間分解能が要求される.

一方、我々は、宇宙物質に注入された太陽風 He の分布を測定するためにレーザーポストイオン化機能を有した新しい質量分析装置 LIMAS を開発してきた (Ebata et al., 2012). この装置は 1 μm 以下の微小領域中の He をその場測定可能である世界初の装置である. この LIMAS 装置を用いて鉱物サブミクロン領域の(U-Th)/He 年代測定に挑戦する.

2. 研究の目的

本研究の目的は、(U-Th)/He 系の年代測定法を発展させ新世代の熱年代学的手法を開発し、造山作用や大陸成長に伴い変化する地球表層環境の長期変動の理解に貢献することである. (U-Th)/He 系は閉鎖温度が低いため、山脈形成過程のような低温領域の地球史復元に有効な年代測定法である. もし鉱物中

の He 濃度のゾーニングが測定できるようになれば、その鉱物が辿った熱履歴を完全に復元する道が拓かれる. しかしながら、He の局所分析は、現在のところ、最高で数十 μm 領域に限られていて、 α 粒子リコイル損失の飛程を超えられていない. 本研究では、独自に開発している新原理で動作する質量分析計 LIMAS を改良することにより、鉱物のサブミクロン領域における(U,Th)/He 系のその場年代測定に挑戦する.

3. 研究の方法

研究代表者のグループで開発中の同位体ナノスコープ(LIMAS)を本研究に適用した (図 1). LIMAS はフェムト秒レーザーによるポストイオン化機能を持つ二次中性粒子質量分析装置である. ポストイオン化の物理にトンネルイオン化機構を用いているため、イオン化エネルギーの大きいヘリウムもイオン化できる. また、ミクロン領域の空間分解能で 2 次元分析が可能である. 現在のところ、本装置 LIMAS は、ヘリウムのミクロンオーダーの空間分解能で固体中のヘリウムをその場分析できることを実現している世界唯一の装置である. 研究は次の手順で進めた. (1)この LIMAS の He の検出限界 (ブランク) の改善を行った. (2)オーストラリア・ジャックヒルズ地域に産出するジルコン単結晶の He 分析法を開発した.

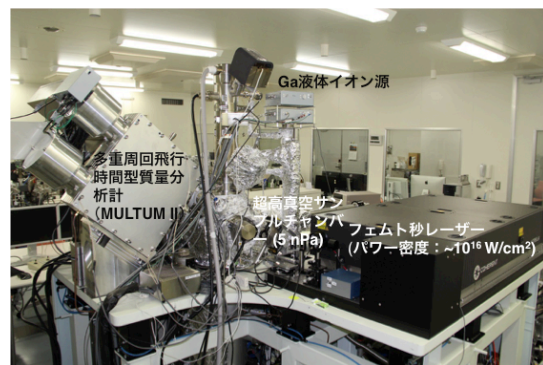


図 1 二次中性粒子質量分析装置の外観

4. 研究成果

(1) LIMAS の He 検出限界(ブランク)の改善
LIMAS の He のブランクレベルは、サンプルチャンバー内の残留 He により決定されている. He はポストイオン化レーザー光を導入するガラスビューポートの透過率が他の分子に比べ大きい性質がある. そのため、サンプルチャンバーのビューポートを真空二重構造にして (図 2)、ビューポートガラス間の中間空間をターボ分子ポンプにより高

真空 (10^{-4} Pa 以下) に保つ構造に改良した。また、サンプルチャンバーの真空ポンプを大排気量のイオンポンプに交換した。その結果、サンプルチャンバー真空度が 30 nPa から 5 nPa に上昇した。これにより、He のブランクレベルが結晶中ヘリウム濃度換算で 10 ppm から 0.6 ppm に減少した (図 3)。

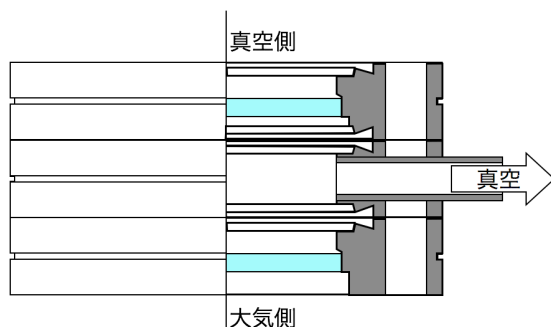


図 2 真空二重ガラス構造のコパルガラスビューポートの模式設計図。ガラス間の空間をターボ分子ポンプで真空引きする。

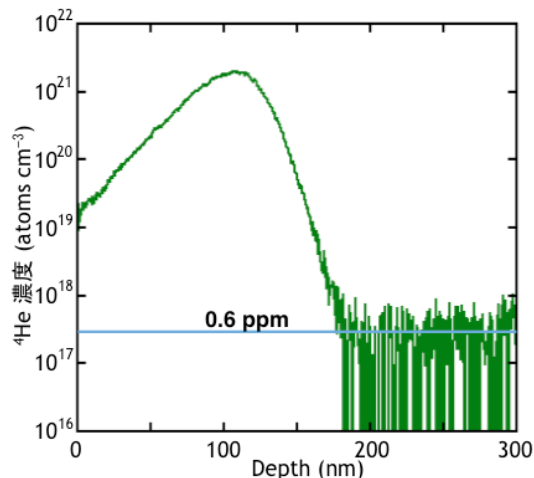


図 3 シリコン単結晶中のイオン注入 He の深さ方向分析。

(2)オーストラリア・ジャックヒルズ地域に産出するジルコン単結晶の He 分析法の開発

オーストラリアのジャックヒルズ地域の堆積岩は冥王代・太古代に結晶化したジルコン単結晶を含んでいる。このジャックヒルズ産ジルコン単結晶の結晶中心を通る面に研磨した単結晶をインジウム金属板に包埋したものを分析に用いた。カソードルミネセンス法を用いて結晶成長の様式を He 分析前に確認した (図 4)。

図 5 に LIMAS により測定されたジルコン構成原子のポストイオン化イオンの質量スペクトルを飛行時間の関数として示す。分析領域は $7\mu\text{m}$ 角である。ジルコンの主成分元素が全て検出されている。Ga ピークは LIMAS が一次イオンとして Ga を使用しているためであ

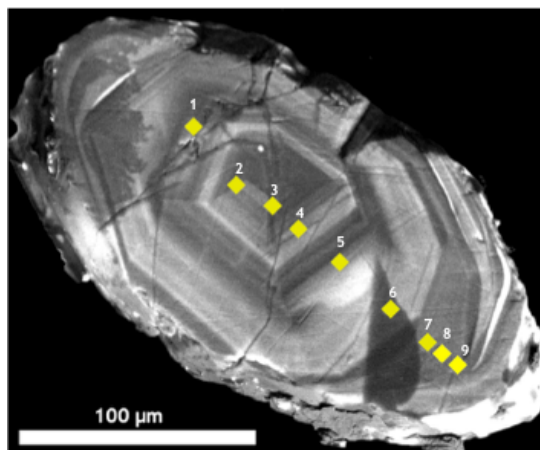


図 4 インジウム金属板に埋め込んだジャックヒルズ産ジルコンのカソードルミネセンスイメージ。黄色の四角は He の分析スポット。分析領域は $7\mu\text{m}$ 角である。分析点の数字は図中。

る。この質量スペクトルは、MULTUM 内で 120 周回させた結果であるため、 m/z の大きなイオンは m/z の小さなイオンに追い越された結果、 $m/z=23$ を持つ $^{69}\text{Ga}^{3+}$ と $^{92}\text{Zr}^{4+}$ の飛行時間付近に $m/z=7$ の $^{28}\text{Si}^{4+}$ と $m/z=8$ の $^{16}\text{O}^{2+}$ が現れていることに注意しよう。この周回数の時、 He^{4+} は飛行時間 $363\mu\text{s}$ 付近に現れるはずである。

図 5 と同一の測定条件の飛行時間 $363\mu\text{s}$ 付近を拡大した質量スペクトルを図 6 に示す。 $m/z=4$ には $^{16}\text{O}^{4+}$ 、 $^{12}\text{C}^{3+}$ 、 $^4\text{He}^{+}$ の 3 つのピークが認められる。このうち $^{12}\text{C}^{3+}$ はサンプルチャンバーの残留ガス (多分 CO_2) 由来、他の二つはジルコン由来である。 $^{12}\text{C}^{3+}$ の強度が $^4\text{He}^{+}$ の強度より大きいため、 $^4\text{He}^{+}$ ピークから完全に分離する必要がある。また、 $^{16}\text{O}^{4+}$ の妨害も無視できない。イオン周回を 120 回に設定することにより、質量分解能 $m/\Delta m \sim 70000$ を

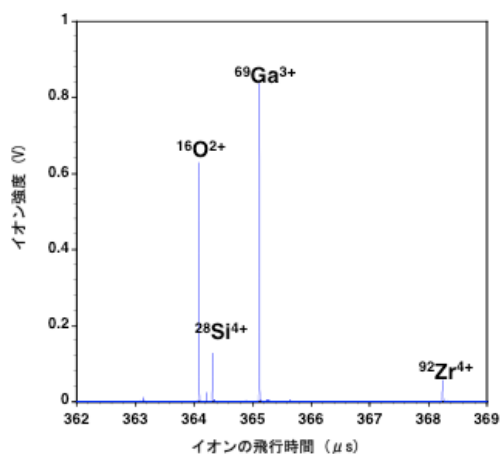


図 5 ジルコン (分析点 3) の質量スペクトル。各イオンがそれぞれの速度で多重周回しているため、 m/z の大きなイオンは m/z の小さなイオンに追い越されている。

達成し、二つの He の妨害イオンを完全に除去した (図 6) . またこの設定では Si のイオンも同時に分析できるため、定量化が容易になるという利点もある.

ジルコン中の He 濃度の定量には、Si 基板に ^4He を 15 keV で既知量注入した試料を標準物質として用い、 $^4\text{He}^+ / ^{28}\text{Si}^{4+}$ 比を比較することで計算した. 図 4 の分析点 1 ~ 9 における He 濃度を図 7 に示す. 分析領域 $7\mu\text{m}$ のところから、He 分析に成功したことがわかる. 従来は、 $20\mu\text{m}$ 以下の領域の He 分析ができなかったので、今回初めて $10\mu\text{m}$ 以下の空間分解能でジルコン中の He 定量分析に成功することになる.

このジルコン中には、10~60 ppm の He が含まれている. この分布は U, Th の濃度の不均一性に対応していると考えられる. この予想が正しいかどうかは、今後、同一点において U, Th の濃度分布を測定して確認する必要がある.

今回の測定では、結晶縁におけるリコイルロスに起因する He 濃度の減少が見られていない. 理論的考察では、He のリコイルロスは結晶縁の約 $20\mu\text{m}$ の領域で起こると考えられている. 今回は、結晶縁から $20\mu\text{m}$ 以内のところでは、ジルコン主要元素であるケイ素のイオン強度が急激に減少して、有意な信号を得ることができなかった. この理由は、ジルコン単結晶と埋め込んだ In 基板の間に溝があることとジルコン研磨が結晶の縁のところまでだれてしまったことが原因で、ポストイオン化イオンがうまく MULTUM に導入できなかったためだと考えられる. サンプル研磨法とマウント法の改善が必要であることがわかった.

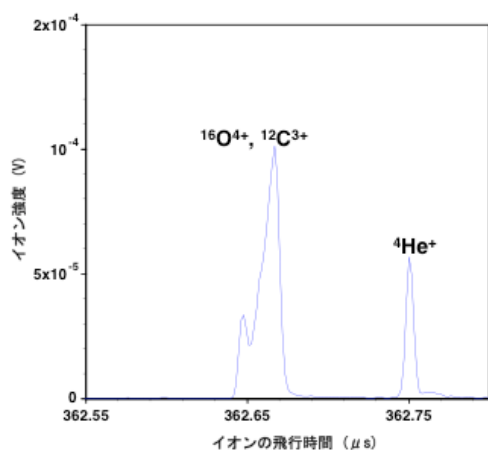


図 6 ジルコン(分析点 3)の $m/z=4$ における質量スペクトル. ヘリウムとその妨害イオンは MULTUM の多重周回 (120 周) により完全分離されている.

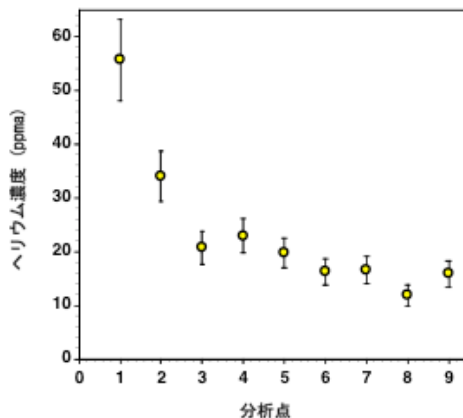


図 7 ジャックヒルズ産ジルコンの分析点ごとのヘリウム濃度.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Tonotani, A., Bajo, K.-i., Itose, S., Ishihara, M., Uchino, K. and Yurimoto, H. (2016) Evaluation of multi-turn time-of-flight mass spectrum of laser ionization mass nanoscope. *Surf. Interface Anal.* **48**, 1122-1126. doi: 10.1002/sia.6112. 査読あり.
2. Bajo, K.-i., Itose, S., Matsuya, M., Ishihara, M., Uchino, K., Kudo, M., Sakaguchi, I. and Yurimoto, H. (2016) High spatial resolution imaging of helium isotope by TOF-SNMS. *Surf. Interface Anal.* **48**, 1190-1193. doi: 10.1002/sia.6085. 査読あり.
3. Yurimoto, H., Bajo, K.-i., Sakaguchi, I., Suzuki, T. T., Jurewicz, A. J. G., Itose, S., Uchino, K. and Ishihara, M. (2016) Quantitative analysis of helium by post-ionization method using femtosecond laser technique. *Surf. Interface Anal.* **48**, 1181-1184. doi: 10.1002/sia.6119. 査読あり.
4. 470. Bajo, K., Olinger, C. T., Jurewicz, A. J. G., Burnett, D. S., Sakaguchi, I., Suzuki, T., Itose, S., Ishihara, M., Uchino, K., Wieler, R. and Yurimoto, H. (2015) Depth profiling analysis of solar wind helium collected in diamond-like carbon film from Genesis. *Geochim. J.* **49**, 559-566. doi:10.2343/geochemj.2.0385. 査読あり.

[学会発表] (計 28 件)

1. Tonotani A, Bajo K, Itose S, Ishihara M, Uchino K & Yurimoto H (2016) Evaluation for Multi-Turn Time of Flight Mass Spectrum of Laser Ionization Mass Nanoscope. 2016 年 6 月 26 日, Goldschmidt 2016, パシフィコ横浜, 横浜市, 神奈川県.

2. Bajo K, Sakaguchi I, Suzuki T, Itose S, Matsuya M, Ishihara M, Uchino K & Yurimoto H (2016) Micro-Distribution of Solar Wind Helium Implanted to Itokawa Particle. 2016年6月26日, Goldschmidt 2016, パシフィコ横浜, 横浜市, 神奈川県.
 3. Yurimoto, H. (2016) LIMAS: Tunnel-ionization time-of-flight sputtered neutral mass spectrometer for astromaterials. 2016年6月19日, 14th International Symposium on Nuclei in the Cosmos (NIC-XIV), 朱鷺メッセ, 新潟市, 新潟県.
 4. 殿谷 梓, 馬上 謙一, 糸瀬 悟, 石原 盛男, 内野 喜一郎, 塚本 尚義 (2016) レーザーイオン化ナノ質量分析計(LIMAS)の多重周回飛行時間型質量分析計の評価. 2016年5月22日, 日本地球惑星科学連合大会2016, 幕張メッセ国際会議場, 千葉市, 千葉県.
 5. 吉成 耕一, 馬上 謙一, 塚本 尚義 (2016) 同位体ナノスコープを用いたジルコン中放射壊変起源ヘリウム分析法の開発. 2016年5月22日, 日本地球惑星科学連合大会2016, 幕張メッセ国際会議場, 千葉市, 千葉県.
 6. K. Bajo, O. Fujioka, S. Itose, M. Ishihara, K. Uchino and H. Yurimoto (2015) Data Acquisition Electronic System for Time-of-Flight Sputtered Neutral Mass Spectrometer. 2015年10月25日, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), くにびきメッセ, 松江市, 島根県.
 7. A.Tonotani, K. Bajo, S. Itose, M. Ishihara, K. Uchino and H. Yurimoto (2015) Evaluation for Multi-Turn Time of Flight Mass Spectrum of Laser Ionization Mass NanoScope (LIMAS). 2015年10月25日, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), くにびきメッセ, 松江市, 島根県.
 8. H. Yurimoto, K. Bajo, I. Sakaguchi, T.T. Suzuki, S. Itose, K. Uchino and M. Ishihara (2015) Quantitative Analysis of Helium by Post Ionization Method using Femto-Second Laser Technique. 2015年10月25日, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), くにびきメッセ, 松江市, 島根県.
 9. K. Bajo, S. Itose, M. Matsuya, M. Ishihara, K. Uchino, I. Sakaguchi and H. Yurimoto (2015) High Spatial Resolution Helium Isotope Imaging with LIMAS. 2015年10月25日, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15 (ALC'15), くにびきメッセ, 松江市, 島根県.
 10. Yurimoto H, Bajo K, Olinger CT, Jurewicz AJG, Burnett DS, Sakaguchi I, Suzuki TT, Itose S, Ishihara M, Uchino K & Wieler R (2015) Depth Distribution of Solar Wind He Implanted into NASA Genesis Targets. 2015年8月16日, Goldschmidt2015, ブラハ, チェコ.
 11. Yurimoto, H., Bajo, K., Sakaguchi, I., Suzuki, T. T., Itose, S., Matsuya, M., Ishihara, M. and Uchino, K. (2015) Microdistribution of solar wind helium on Itokawa particle surfaces. 2015年7月27日, 78th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Berkeley, California, USA.
 12. 殿谷 梓, 馬上 謙一, 塚本 尚義 (2015) トンネルイオン化 SNMS 装置 (LIMAS) の飛行時間型質量分析計の評価. 2015年5月24日, 日本地球惑星科学連合大会2015, 幕張メッセ国際会議場, 千葉市, 千葉県.
- 〔図書〕 (計0件)
- 〔産業財産権〕
○出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://vigarano.ep.sci.hokudai.ac.jp/>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
塚本 尚義 (YURIMOTO HISAYOSHI)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：80191485
- (2) 研究分担者
馬上 謙一 (BAJO KEN-ICHI)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：70624758
- (3) 連携研究者 なし