

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K18805

研究課題名(和文) ナノスケール多元素同位体顕微鏡の実用化と元素合成過程の物質科学的探求

研究課題名(英文) Development on nano-scale multi-element isotope microscope and an application for nucleosynthesis based on the meteorite analysis

研究代表者

寺田 健太郎 (Terada, Kentaro)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：20263668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本事業により以下の成果を挙げた。(1) ポストイオン化を新機軸としたナノスケール同位体質量分析装置を改良し100nmの空間分解能でイオンイメージを得ることに成功した。(2)低濃度から高濃度の元素を同時に分析可能なシステムを開発した(3)これにより隕石から抽出したプレソラー粒子の $m/z=10\sim 150$ の範囲の多元素同時分析を行ないシグナルを得た。(4)特にSiについては有意な同位体異常を検出しAGB星起源であることがわかった。(5) 1ミクロンのスポット径で、ppmオーダーの鉛の同位体分析が可能になった(6)これに従来よりも微小な量の月試料で年代測定が可能になった

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポストイオン化を新機軸としたナノスケール同位体質量分析装置を改良し、100nmの空間分解能でイオンイメージを得ることに成功した。また、1ミクロンのスポット径でppmオーダーの鉛の同位体分析が可能になった。その結果、従来よりも微小な月隕石で年代を議論することが可能になった。本装置の妥当性をチェックするために東京大学のNanoSIMSを用いて、種々のアパタイトの鉛同位体分析を行なった。副産物的に小惑星イトカワの形成年代と衝突破壊年代の決定に成功した。Scientific Reportsで発表した同論文のAltmetrics数は719に達し、学術的/社会的に意義のある研究となった

研究成果の概要(英文)：The following results were achieved through this project. (1) A nanoscale isotopic mass spectrometer based on a new principle of post-ionisation was improved to obtain ion images with a spatial resolution of 100 nm. (2) A system that can simultaneously analyse elements with low to high concentrations was developed. (3) Using this system, simultaneous multi-element analysis of presolar particles extracted from meteorites in the range of  $m/z = 10\sim 150$  was carried out and signals were obtained. (4) Significant isotopic anomalies were detected, especially for Si, indicating an AGB star origin. (5) Pb isotope analysis on the order of ppm was possible with a spot size of 1 micron. (6) This enabled dating of smaller quantities of lunar samples than previously possible.

研究分野：惑星科学

キーワード：局所分析 微量分析 同位体分析 年代測定 質量分析 年代測定 はやぶさ試料 プレソラー粒子

### 1. 研究開始当初の背景

岩石試料に1次イオンを照射し、スパッタされた試料由来のイオン(2次イオン)を質量分離し検出する2次イオン質量分析計(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer)は、数マイクロン〜数十マイクロンの鉱物レベルの局所同位体分析ができることから、1990年代以降、太陽系の起源と進化解明に大きく貢献している。しかし、この手法は測定試料のイオン化効率が1%以下と低いことが長年の短所であった。このような背景のもと、申請者らは、従来の酸素イオンやセシウムイオンよりもビーム径を絞れるGaイオン源、スパッタされた中性原子をポストイオン化する方法としてフェムト秒パルスレーザーを導入した、次世代のSIMS(MULTUM-SIMS)の基礎開発を行ってきた。

### 2. 研究の目的

本装置は『Gaイオン源+MULTUM(多重周回飛行時間型質量分析計)+マルチチャンネルプレート+フェムト秒レーザー』から構成される。ポストイオン化によってスパッターされた中性原子/分子がイオン化されることから様々な同重体が発生するが、大阪大学で開発してきた「8」の字の多重周回飛行時間型の質量分離部(MULTUM)を用い、非常に高い質量分解能で同重体を分離するのが本システムの特徴である。しかし、本システムは大強度レーザーの調整が難しく、場合によっては測定試料そのものを破損してしまうことがあったため、これまでは金属板のようなスタンダード試料を用いて性能評価を行ってきた。地球惑星の天然試料の分析に実用化のためには、レーザー光学系の再検討に加え、(1)高空間分解能のイオンイメージング法の開発、(2)高感度化、(3)マスレンジスイッチ、(4)ダイナミックレンジの異なるイオンの同時計測、などいくつかの開発課題があった。本計画ではイオン検出の様々な素過程を高度化し、貴重で希少な地球外物質から1マイクロンの空間分解能で微量な重元素の同位体情報を引き出すことを目指した。

### 3. 研究の方法

『Gaイオン源+MULTUM(多重周回飛行時間型質量分析計)+マルチチャンネルプレート+フェムト秒レーザー』システムによる地球外物質分析の実用化のため、以下の開発・改良に取り組んだ。

#### 開発要素1: イオンイメージング法の開発

濃度に相当する2次イオン強度は1次イオン強度に比例するため、定量的に議論できるイオンイメージングを取得するには、照射する1次イオンビームの長時間安定性が必要不可欠である。従来の装置は老朽化のためイオン電流が非常に不安定であったため、集束イオンビームのGaイオン源、およびアパチャ箔の交換を行った。その結果、ビーム強度が安定し、長時間の同位体分析における定量性および精度が向上した。またSoC-FPGAの評価用ボードを用い、イオンビームの走査信号とパルスタイミング信号を同期して出力する外部制御回路を構築した。

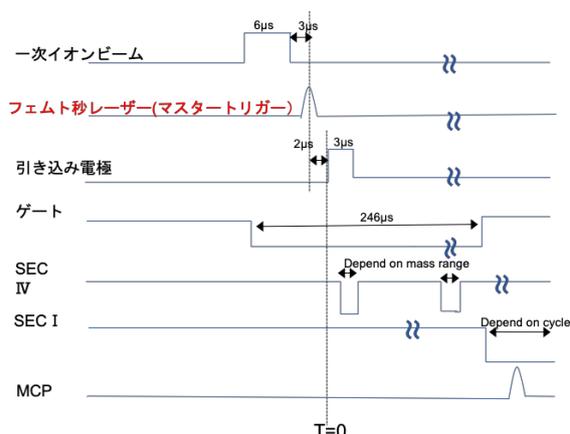
#### 開発要素2: 高感度化

極微量濃度(ppmオーダー)の同位体分析をするには、バックグラウンドシグナル(ホワイトノイズ)を低減化する必要があった。レーザー照射による残留大気および、チェンバー内壁からイオン化の影響の可能性があったため、メインチャンバーを大気開放し、装置内のクリーニングを

行った。同時に、チャンバー内の地具およびポートの配置関係を確認し、レーザー光学系の再検討を行った。結果、 $1\mu\text{m}$  のビーム径（すなわちスパッタ径）で、数十 ppm の微量元素からのピークを検出できるまでイオン化効率が改善された。

### 開発要素 3：マスレンジのスイッチ

「8」の字型の周回飛行時間型の質量分析部は、スパッタされたイオンを同一軌道で多重周回させるため、質量数の追い越し現象が起こる。そのため、質量数の大きく異なる元素を同時に高い質量分解能で測定することが困難であった。そこで、MULTUM の入り口と出口 (SEC I) の印加電圧のタイミングを制御した (タイミングチャートを図示する)。具体的には、質量分入り口の印加電圧 SECIV のオン・オフで目的とする質量範囲のイオンを選別して、MULTUM 内に引き込み、目的の周回数 (すなわち目的の質量分解能に相当) に達したタイミングで 出口の印加電圧 SEC I を切り、2 字イオンを検出部のマルチチャンネルプレートへ導く。カルシウムとストロンチウム、ウランと鉛など、目的の元素それぞれの質量範囲の条件でタイミング制御を行い、スイッチングにより 1 トリガーごとに交互の測定を可能にした。



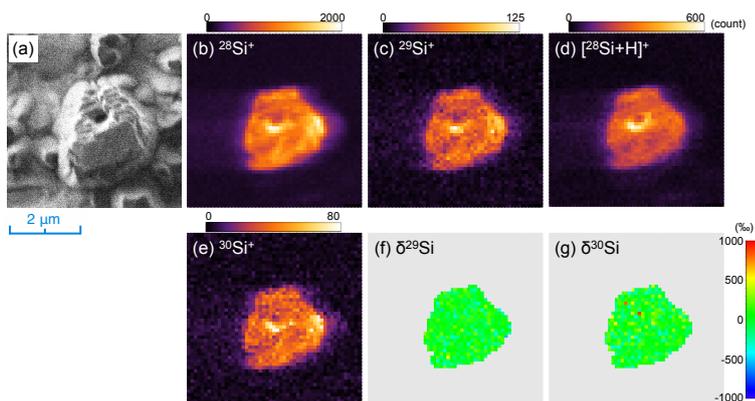
### 開発要素 4：ダイナミックレンジの異なるイオンの同時計測

これまでは、濃度の高いイオン種の測定時は TOF 波形を積算する方法で (波形積算法)、濃度の低いイオン種の測定時は「ある閾値」を超えたイベント数のカウンティング (イオンカウンティング法) を行ってきた。しかし実際に天然試料の同位体分析を行うには、イオン強度 (ダイナミックレンジ) が 1 桁から 2 桁以上異なる核種を同時分析する必要がある。そこで、波形積算法とイオンカウンティング法を組み合わせる新たなデータ取得法の開発に取り組んだ。

## 4. 研究成果

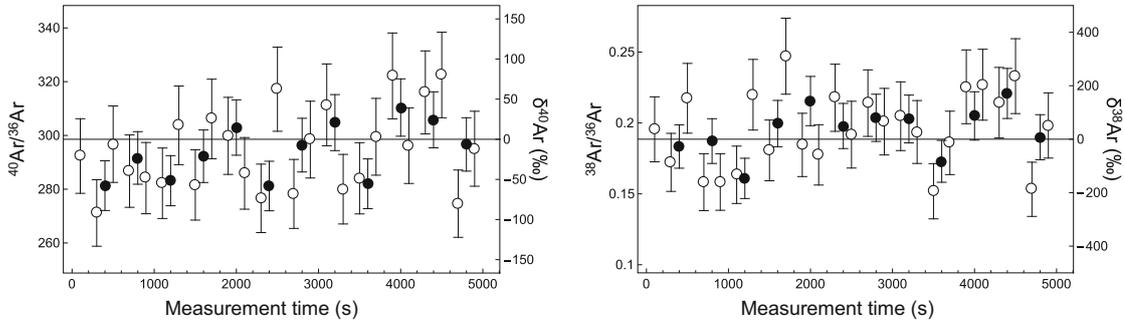
本計画により、(1) イメージング化、(2) 異なるマスレンジのスイッチによる同時分析、(3) 高感度化、(4) ダイナミックレンジの異なるイオンの同時計測など、技術的要素が劇的に改善された。これらを実際に地球惑星試料の分析に応用し、以下のような成果が得られた。

(A) 1 次イオンビームを安定化させ、イオンビーム操作を外部制御するシステムを開発し、 $100\text{nm}$  の空間分解能で像を得ることに成功した。次図に、 $^{28}\text{SiH}$  と  $^{29}\text{Si}$  を分離する高い空間分解能 ( $m/\Delta m=14000$ ) で取得した、炭化珪素 SiC の  $^{28}\text{Si}$ 、 $^{28}\text{SiH}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$  のイオン像と同位体比の千分率 (定義から 0 は地球のケイ素の平均値) のイメージを示す。本測定では、同位

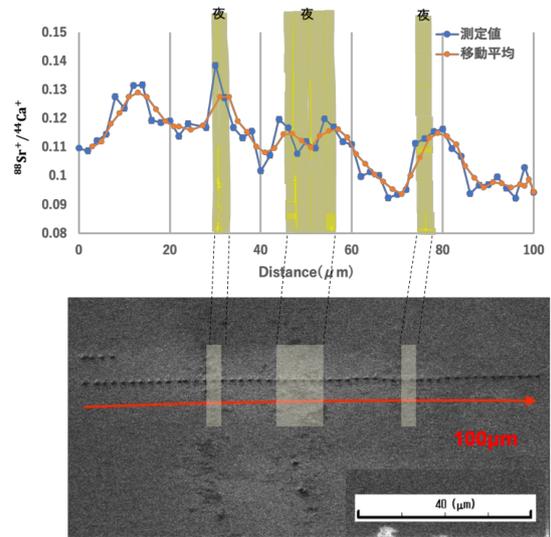


体異常は確認できなかったがイオンイメージングの実用化は確認できた (Kawai et al. 2020)。

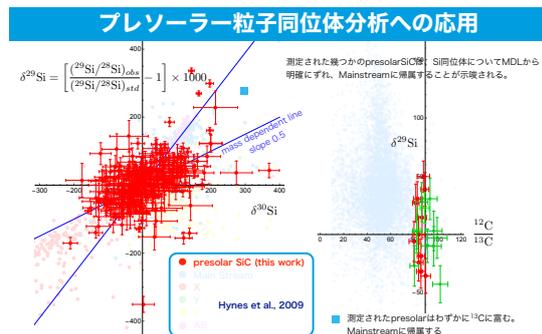
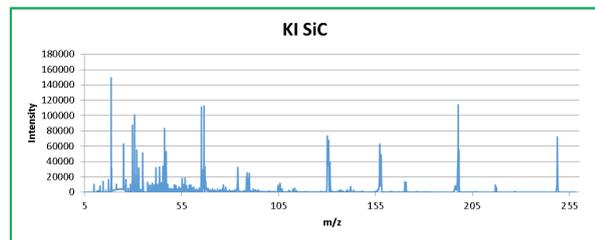
(B) スペクトル取得法の新たな開発と実装、およびその性能評価を行った。具体的には、従来行っていた波形積算、およびイオンカウンティング法を組み合わせることで、アバンダンスが2桁以上異なる  $^{36}\text{Ar}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$  の同位体比を高い定量性を維持したまま分析は可能となった (Kawai et al. 2018)。



(C) 高いビーム強度の安定性、異なるマスレンジのスイッチによる同時分析法の開発により、高い空間分解能で元素比を測定することが可能になった。そこでシャコガイの貝殻の高解像度イオンイメージングを取得した。シャコガイは、共生藻が行う光合成からエネルギーを得て成長し、貝殻に日輪・年輪の成長輪を形成する。そのため、成長軸に沿って微量元素の測定を行うことで、日ごと年ごとの海洋環境を再現できると考えられている。特に、過去の日射量の指標として  $\text{Sr}/\text{Ca}$  比が用いられている。分析の結果、 $^{88}\text{Sr}^+ / ^{44}\text{Ca}^+$  比が成長軸に沿って変動しており、は約  $20\ \mu\text{m}$  ほどの周期を持っていることが確認できた。この結果は先行研究と整合的であり、日周期であると考えられる。本研究では  $100\ \mu\text{m}$  の測定で約5日分の変動が観察できた。

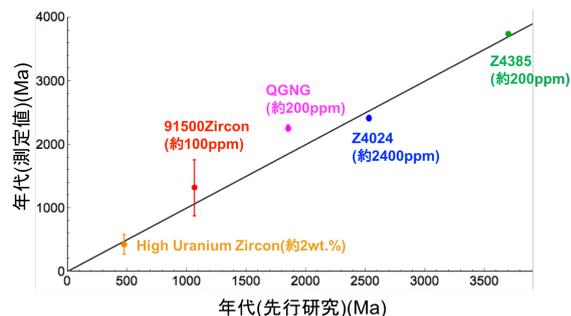


(D) Murchison 隕石を酸処理して、プレソーラーSiCを単離した。これらの粒子について質量数10付近から250までの連続マススペクトルを取得した。多くは装置由来のシステムピークであるが、Sr, Zr, Ti などいくつかの微量元素において特徴的な構造を確認できた。また、SiCのケイ素同位体比と炭素同位体比の結果、多くの粒子が  $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$  にenrichした Asymptotic Giant Branch 星 (AGB)



星) 由来の同位体異常を示すことを確認することができた

(E) ラスタリング法の改良、ピークカウント法の導入により、1-2 ミクロンのビーム径で天然のジルコン ( $ZrSiO_4$ )、およびアパタイト ( $Ca_5(P_4O_{13})_3(F, Cl, OH)$ ) 中の ppm オーダーの Pb 同位体比の分析が可能となった。一般にウランを含むこれらの鉱物は、 $^{204}Pb/^{206}Pb$ - $^{207}Pb/^{206}Pb$  図の



アイソクロン(等時線)の y 切片から各試料の年代を推定できる。本研究によって得られた天然ジルコンの Pb-Pb 年代は 5 億年~37 億年の幅広い年代範囲において、先行研究と良い一致を示した。これにより地球で算出するジルコンの年代測定の実用化に目処がたった。

次に隕石中にしばしば 産出する天然鉱物アパタイト ( $Ca_5(P_4O_{13})_3(F, Cl, OH)$ ) の  $2\mu m$  領域におけるウラン及び鉛の局所同位体分析の実現を目指し、Pb 濃度が 53ppm のアパタイト標準試料 (PRAP)、および 17ppm の天然アパタイトの Pb 同位体分析を行った。試料表面のラスタリング条件およびバックグラウンドイオンの原因を再評価し、空間分解能 を先行研究より十倍近く向上させた条件下で  $^{207}Pb^*/^{206}Pb^*$ モデル年代を用いて  $1496 \pm 370$  Ma と文献値 ( $1156 \pm 45$  Ma) と誤差の範囲で一致する年代を得た。次に、月隕石 Northwest Africa 4734 のアパタイトについて  $1\mu m$  径の局所 Pb 同位体分析を行った。その結果、 $^{207}Pb/^{206}Pb$  比において  $15 \times 21\mu m$  領域で測定された SHRIMP データと同等の同位体比誤差および分析精度が得られた。さらに Pb-Pb アイソクロン年代は  $3425 \pm 690$  Ma (95% confidence, MSWD = 3.7) と文献値と誤差の範囲で一致する値が得られた。このことは、ビーム面積において 300 分の 1 の微小領域で、従来と同精度の分析が可能になったことを意味する。このようにポストイオン化 SIMS によって、月や小惑星のレゴリス試料のようなより微小な試料からも年代情報を引き出せる可能性を示せた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kawai Y., Terada K., Hondo T., Aoki J., Ishihara M., Toyoda M. and Nakamura R.	4. 巻 31
2. 論文標題 Development of a Secondary Neutral Mass Spectrometer for submicron Imaging mass spectrometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc	6. 最初と最後の頁 11065
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 Kawai Y., Miyake Y., Hondo T., Lehmann J.-L.d., Terada K. and Toyoda M.	4. 巻 92
2. 論文標題 New Method for Improving LC/Time-of-Flight Mass Spectrometry Detection Limits Using Simultaneous Ion Counting and Waveform Averaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 6579-6586
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kawai Y., Hondo H., Lehmann J., Terada K., Toyoda M.	4. 巻 942
2. 論文標題 High throughput isotope abundance ratio determination based on simultaneous ion counting and waveform averaging	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A	6. 最初と最後の頁 162427
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kawai Y., Kentaro Terada K., Hondo T., Aoki J., Ishihara M., Toyoda M. and Nakamura R.	4. 巻 31
2. 論文標題 Development of a Secondary Neutral Mass Spectrometer for submicron Imaging mass spectrometry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11065
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Terada K., Sano Y., Takahata N., Ishida A., Tsuchiyama A., Nakamura T., Noguchi T., Karouji Y., Uesugi M., Yada T., Nakabayashi M., Fukuda K., Nagahara H.	4. 巻 8
2. 論文標題 Thermal and impact histories of 25143 Itokawa recorded in Hayabusa particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11806 11806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-30192-4	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 -

1. 著者名 J. Roszjar, M. J. Whitehouse, K. Terada, K. Fukuda, T. John, A. Bischoff, Y. Morishita, H. Hiyagon	4. 巻 245
2. 論文標題 Chemical, microstructural and chronological record of phosphates in the Ksar Ghilane 002 enriched shergottite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 385-405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Y. Kawai, T. Hondo, K. R. Jensen, M. Toyoda, K. Terada	4. 巻 29
2. 論文標題 Improved Quantitative Dynamic Range of Time-of-Flight Mass Spectrometry by Simultaneously Waveform-Averaging and Ion-Counting Data Acquisition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Society for Mass Spectrometry	6. 最初と最後の頁 1403-1407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 松本 匡能	4. 巻 -
2. 論文標題 レーザーポストイオン化SNMSを用いたサブミクロン局所U-Pb年代分析	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 大阪大学 修士論文	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) なし	査読の有無 無
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 藤本 駿	4. 巻 -
2. 論文標題 二次中性粒子質量イメージングシステムの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 大阪大学 修士論文	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) なし	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 松本匡能、寺田健太郎、宮原正明、大谷栄治、小澤信、Keewook Yi、 Shinae Lee
2. 発表標題 月隕石Northwest Africa 4734の局所U-Pb年代分析
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Morita, Y. Sano, N. Takahata, K. Misawa, S. Sakata and K. Terada4
2. 発表標題 U-Pb Dating of Baddeleyite in Zagami by NanoSIMS Imaging Analysis
3. 学会等名 The 82nd Annual Meeting of the Meteoritical Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Moromoto, Y. Kawai, S. Yokota, K. Terada, M. Miyahara, N. Takahata and Y. Sano
2. 発表標題 URANIUM-LEAD SYSTEMATICS OF LUNAR BASALTIC METEORITE NORTHWEST AFRICA 2977
3. 学会等名 The 82nd Annual Meeting of the Meteoritical Society (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Terada
2. 発表標題 Advanced Analytical methods for Planetary materials
3. 学会等名 The 4th International Conference on Lunar and Deep Space Exploration (LDSE) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤本 駿,河井 洋輔),本堂 敏信,松岡 久典,石原 盛男,青木 順,豊田 岐聡,中村 亮介,寺田 健太郎
2. 発表標題 二次中性粒子質量イメージングシステムの開発
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Terada et al.
2. 発表標題 U-Pb systematics of Hayabusa particles: Constrains on the thermal and impact histories of 25143 Itokawa
3. 学会等名 Hayabusa Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺田健太郎
2. 発表標題 "サイエンス" 指向型 "マクスペクトロメーターのR&Dで拓く宇宙・地球・生命科学
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 宏海、寺田 健太郎、横田 勝一郎、河井 洋輔、諸本 成海、佐野 有司、鹿児島 涉悟、高畑 直人、Galimov Eric
2. 発表標題 ルナ16号試料L1613のキャラクタリゼーション
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 諸本 成海、寺田 健太郎、横田 勝一郎、河井 洋輔、橋口 友実、松田 貴博、佐野 有司、鹿児島 涉悟、高畑 直人、宮原 正明、下林 典正、Galimov Eric
2. 発表標題 局所U-Pb分析を用いたルナ24号レゴリス試料の年代学的考察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018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
研究 分担 者	河井 洋輔  (Kawai Yosuke)  (90726671)	大阪大学・大学院理学研究科・助教    (14401)	

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
---------	---------