

[18019]

鉱物へのイオン照射による、同位体分析超高感度化技法の開発

Development of Novel High-Sensitivity Isotope Analytical Techniques by Ion-Implantation to Minerals

橋爪 光 ^{#A)}, 藤谷 渉 ^{A)}, 浅野 森之佑 ^{A)}, 山中千博 ^{B)}
Ko Hashizume ^{#A)}, Wataru Fujiya ^{A)}, Shinnosuke Asano ^{A)}, Chihiro Yamanaka ^{B)}

^{A)} Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

^{B)} Graduate School of Science, Osaka University

Abstract

Recent improvements in the ion microprobe analytical techniques largely contributes in advances of Earth and Space sciences, or material sciences. This project is aimed at developing a new analytical technique that could contribute in understanding the origin of volatile elements on Earth and Moon. Nitrogen is a typical volatile element that is thought to be supplied to early Earth-Moon system by carbonaceous chondrite-like asteroids and/or comets. We are interested in the behavior and the origin of nitrogen in Moon. Nitrogen bulk concentration in lunar rocks are known to be low, as low as ppm-level. However, depending on the chemical form of nitrogen, nitrogen could be concentrated in a particular accessory mineral. Isotope analyses of such an accessory mineral may lead to understanding of the origin of volatiles supplied to Moon, and potentially to Earth. We plan to develop a novel technique utilizing the ion-implantation facility TIARA to enhance the emission rate of the secondary nitrogen-bearing ion, thereby, to enable the ion-microprobe nitrogen isotope analysis in lunar rocks.

Keyword: Ion-implantation, Lunar rocks, Nitrogen Isotope, Carbon

1. はじめに

近年の微細領域分析技術の飛躍的な進歩が地球科学、宇宙科学や物質科学の発展に大きく貢献している。本研究はこれら宇宙惑星科学や物質科学の境界領域を切り開く新規テーマである。代表的な微細領域分析装置である二次イオン質量分析計(SIMS)では、サブミクロン径に収束させ加速させた酸素やセシウムなどの一次量子ビームを試料に照射し、スパッタされた二次イオンを質量分析の上検出する。この装置の分析感度を決める主要な要因の一つは二次イオンの生成効率である。分析元素やターゲット物質により二次イオン生成効率が数桁以上異なるため、分析試料や検出可能元素に制約がある。本研究では、試料に予めイオンを打ち込むことにより、二次イオン生成効率を大幅に改善し、SIMS の新たな分析対象物質・検出可能元素を開拓する新たな技法開発を進める。複数の技法開発案の筆頭に挙げられるのは、窒素分析のケースである。SIMS により窒素単独では、正・負イオンいずれも生成効率が極めて低いが、炭素が存在すると CN イオンが高効率で生成する。そのため、従来、窒素分析は炭素質物質に限定されており、天然岩石中の窒素、あるいは、セラミックを構成する窒素などの分析は難しかった。これらの非炭素質試料に炭素イオンを照射することにより SIMS 分析が可能になる。

2. 月試料カリ長石中窒素同位体分析-その科学意義

本研究課題において、開拓する技術の筆頭に挙げ

るのは、カリ長石に含まれる窒素の同位体分析のケースである。以下に、その科学意義[1,2]と世界的な研究動向についてまとめる。

近年、月岩石中に水が含まれることが明らかになった。アポロ計画により岩石試料が持ち帰られてから 50 年余りになるが、この事実が判明したのはここ 10 年以内である。月科学が今パラダイム転換の時期を迎えようとしている。これまで長らく、月は完全に無水の岩石天体であると考えられていた。しかし、Saal et al. [3]を皮切りに、月岩石中の特定の鉱物やガラス中に水が続々と発見され、これは、月マントル中に水が存在した証拠として考えられているおり、最近 10 年間に *Nature*, *Science* を始めとしたトップジャーナルに多数の研究結果が報告されている。今や月は、月-地球系の一部を構成する重要な天体、つまりは、水惑星・地球の出自を解明する鍵を秘めた天体であると認識されている。月岩石を調べることで、水を始めたとした揮発性物質がいつ、どこから、どれだけ、月や地球に供給され、いつどのようにして海洋・大気・生命圏が形成し進化した、あるいは、失われたのか、を確かな証拠を元に検証できるのではないかと期待されている。

水の起源は、専ら、水素同位体比、D/H 比に基づいて議論される。その分析結果から、月マントル中の水が、月形成当初に材料物質に含まれていたものなのか、月形成後に、隕石・彗星により月面に供給されたものなのか、などの議論が活発に行われている。これらの議論は、最有力の月形成仮説であるジャイアント・インパクト形成仮説、あるいは、惑星形成後に惑星表面に揮発性物質が供給されたとするレイト・ベニア仮説など、月・地球系の形成や水惑

[18019]

星の形成・進化、など地球惑星科学の根幹をなす重要な仮説の検証に繋がるのではないかと期待されている。

先行研究において、月岩石圈に含まれる揮発性物質の起源について、水素同位体組成を元に議論されてきた。しかし、水素は非常に動きやすく、また、同位体分別しやすい元素であるため、同位体組成が必ずしも起源だけを示すのではなく、月面付近での火成作用・熱変成によっても大きく変動する懸念が近年示されている。月岩石中に含まれる D/H 比は地球マントル組成と同じ値から、その 2 倍程度の値まで、幅広い値が観測されている。古い年代(4.4-4.0 Ga)を持つ月高地試料に比べ、相対的に新しい年代(3.8-3.0 Ga)を持つ月の海の試料に含まれる D/H 比が系統的に高い値を示す。その解釈は分かれているが、その有力なものの一つとして、月内部からの水素脱ガスに伴う同位体分別が疑われている。

本研究では、水素と同様に起源の情報をよく示す窒素同位体に注目した。窒素は水素に比べて相対的に同位体分別しにくいので、より正確に起源情報を示すかもしれない。研究代表者は、窒素が月岩石内でアンモニウムイオンの形で安定に存在する可能性を提唱している。その場合、アンモニウムイオンはカリウムとイオン半径がほぼ同じであるため、窒素はカリウムを置換する形で月岩石に捕獲されていると期待される。本研究では、月火成岩中カリ長石に捕獲された窒素・水素同位体組成を求めることにより、形成初期の月・岩石圈における揮発性元素の同位体進化史を解読する事をめざし活動を開始した。2008 年の月岩石試料中の水の発見は、2000 年以降の微小領域分析技術の急速な進化を背景として実現した。これは、SIMS を用い、電子顕微鏡で微小領域像を得ると同様に、ミクロンサイズの微小領域の同位体組成を分析する技術である。鉱物の構造内に水を含む特定の微小鉱物を特定することが出来、初めて確実な情報を導くことが出来た。本研究では、イオン照射技術を用いた新たな SIMS 分析技術開発を進めることにより、新たなブレイクスルーを狙う。

3. 月試料カリ長石中窒素同位体分析に向けた取り組み

月岩石に見られるカリ長石は典型的に数十 μm の大きさのため、カリ長石中に含まれる窒素・水素同位体組成を分析するためには、微小領域同位体分析装置、SIMS を用いる必要がある。これに関連し、今回、新しい技法の開発を行う必要がある。SIMS 分析において、 N^+ 、 NO^+ や NH^+ の感度は著しく低いことが知られており、窒素同位体分析は専ら CN^- の形で行う。しかし、カリ長石に期待される窒素はアンモニウムの形で含まれるため、炭素が存在しない。炭素質物質以外における窒素 SIMS 分析は一般に容易ではない。これに対応する消極的な手段として、試料表面にほぼ必ず存在するコンタミ炭素を利用するという手がある。しかし、コンタミには、通常、炭素以外に窒素も必ず存在するので、コンタミを利用し

CN^- が分析できても、その窒素同位体組成は試料固有の窒素とコンタミの窒素の混合組成になる弱点がある。橋爪が月ソイル粒子表面の太陽風を窒素同位体分析した際[4]に経験したように、分析面の一次イオンによるラスティングを続けると、分析開始直後コンタミがまだ存在する間は CN^- の二次イオン強度が高く正確に同位体組成が求まるが、同位体比そのものは純粋な太陽風組成ではない。その後、コンタミが取り除けて純粋な試料固有の窒素が見えたと同時に、窒素の感度が大きく下がり、同位体比につく計数統計誤差が大きくなる、というジレンマを抱える技法である。試料への炭素蒸着は、炭素がコンタミと同じ試料最表面に載るため、同じジレンマを抱えることになり、本質的な問題解決策にはなり得ない。

本研究では、アンモニウム形の窒素を SIMS 分析する積極的技法として、炭素イオン・インプラネーションによるものを行う。イオンを固体物質に打ち込むと、試料中でイオンが減速され、1 keV/核子程度のエネルギーの場合だと試料表面から 30-60 nm 程度の深さで止まることが知られている。これは太陽風が岩石試料に打ち込まれる際の現象と同じであり、試料内でのイオンの挙動は、近年の太陽風関連研究によりよく理解されている。カリ長石に炭素イオンを打ち込むことにより、試料内部において炭素に富む層を人工的に作り出し、 CN^- の形でカリ長石中の窒素を高感度分析出来る。

今年度、カリ長石の粒径が大きく、また、その中にアンモニウムイオンが含まれることがよく知られている地球堆積岩・火成岩 5 種類を用い、技法の確立を進めた。カリ長石 5 種類を樹脂に埋め込み鏡面研磨した試料を用意した。並行し、5 種類のカリ長石の窒素濃度と同位体組成を茨城大学に備わる窒素同位体組成分析装置で調べた。鏡面研磨した試料について、国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所に備わるイオン照射施設 TIARA で炭素イオン照射を行った。炭素イオンのエネルギーを 40KeV、すなわち、3,3 keV/核子 に設定した。これは、太陽風のエネルギー(約 1keV/核子)より若干高いエネルギーであり、鉱物内においてイオン入射表面から約 100 nm の深さで炭素イオンが止まることが予想される。炭素照射を施した研磨試料を東京大学大気海洋研究所に備わる Nanosims で分析した。通常、窒素同位体分析と同様に、 Cs^+ 一次イオンビームを用い、二次イオン CN^- を検出した。分析の結果、試料の表面から比較的深部 100nm の深さまで CN^- が検出され、期待通りにアンモニウム形窒素から CN^- 二次イオンを生成させることが出来たものと判断する。ただし、問題点も明らかになった。炭素イオン照射により試料の表面が荒れたためと思われるが、試料表面にコンタミ有機物が大量に載っていたらしい。このコンタミからも CN^- イオンが生成されたと思われ、アンモニウム形窒素から生成された CN^- 二次イオンと正確に区別が付かなかった。

この問題に対処するため、イオン照射に用いる炭素を天然の炭素から ^{13}C に変更し、再び実験を行っ

[18019]

た。TIARA における ^{13}C イオン源として、 $^{13}\text{CO}_2$ ガスをバランスガスである Ar に混合させた特注ガスのボンベを用意した。 ^{13}C イオンを照射した月隕石中カリ長石の SIMS 分析により得られた二次イオンの深さプロファイルが得られた。50keV のエネルギーを持つ ^{13}C イオンを打ち込み、深さ 150nm を中心に平均 6000ppm の ^{13}C 含有層を人工的に作り出した。NanoSIMS を用い表面から徐々に分析を進めたところ、深さ 150nm を中心に、バックグラウンドレベルを有意に上回る ^{13}CN 二次イオン信号が観測された。これは、カリ長石に捕獲された固有の窒素が、打ち込まれた ^{13}C に誘発され二次イオン化したと解釈される。同様の分析を同じ隕石中のカンラン石で行ったところ有意な ^{13}CN イオンの過剰は見られなかった。カリウムを全く含まないカンラン石にはアンモニウム態窒素は含まれないはずなので、このカンラン石の分析結果は上述の解釈と整合的である。

4. 結論と今後の課題

従来 SIMS では見えなかった無機鉱物中窒素を「見える化」することに初めて成功した。今後、原理実証できた上述分析技法を、少なくとも 10 パーミルの窒素同位体分析精度を実現するための最適化と検証を進める。高いバックグラウンドレベルの上によりよく固有信号が見える現状からの S/N 比向上に向け、技法改良諸策をまず講じる。

参考文献

- [1] 橋爪 光 (2019) 月面に供給される揮発性元素とその起源、日本惑星科学会誌遊星人、Vol. 28, pp.6-13.
- [2] 鹿山雅裕、橋爪 光 (2019) 月内部に存在する揮発性成分、日本惑星科学会誌遊星人、Vol. 28, pp.24-33.
- [3] Saal et al. (2008) Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. Nature Vol 454, pp. 192-195.
- [4] Hashizume et al. (2000) Solar Wind Record on the Moon: Deciphering Presolar from Planetary Nitrogen. Science Vol. 290, pp. 1142-1145,