[19022]

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)} Faculty of Science, 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 new analytical techniques that could contribute in understanding the origin of volatile elements on Earth and Moon, as well as in building blocks of these planets, such as primitive meteorites. Solid compounds bearing volatile elements including carbon, first formed in the cold space medium, accreted to form parent bodies of primitive meteorites. The volatile-bearing compounds are then redistributed into minerals such as carbonates. Dating of parent body-formation and volatile redistribution is critically important in estimation of the origin and timing of the volatile flux to inner-planet region. 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 precise ion-microprobe isotope analyses in extraterrestrial samples.

Keyword: Ion-implantation, Lunar rocks, Meteorites, In-situ isotope analyses, Carbon, Nitrogen

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定める大きな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

れも生成効率が極めて低い。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。

分析感度の向上は更に、分析精度の向上にも直接結びつく。SIMSにおける分析精度の向上のために、もう一つ重要な取り組みがある。それは、標準試料の整備である。一般にSIMSでは未知試料から得られた二次イオンを定量するだけでは求める元素濃度や同位体比は求まらない。これは、鉱物毎に二次イオン生成率や同位体分別度合が異なるからである。通常、測定対象の鉱物と同じ鉱物の標準試料を用意し、その元素濃度や同位体比組成を予めSIMS以外の精密分析装置で精密に求めておき、その標準試料と未知試料を交互に分析する手法によりSIMS分析は行われる。ここに、地球外試料を分析する際にしばしば発生する問題点がある。標準試料には地球産の天然の岩石を用いることが多いが、地球上の温度・

[19022]

圧力・化学的条件ではどうしても鉱物に入らない微量元素が存在する。これらを分析する際には、従来、次善の策として異なる鉱物を標準試料として代用することがある。しかし、この代用手法で生じる大きな不確定性が近年問題になっている。[1]では、この問題の存在のために始原隕石中の炭酸塩形成年代において数百万年以上のずれが生じ、その年代に立脚した太陽系形成史に重大な影響を与える事を示した。本研究では、鉱物中の微量元素を、イオン・インプランテーションにより注入し、鉱物中に適正な分析対象微量元素濃度を持つ標準試料の作成を目指した。

2. 始原隕石中の炭酸塩鉱物形成年代高精度化に向けた取り組み

2019年度は方解石(CaCO_3)や苦灰石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)といった炭酸塩鉱物にMnおよびCrイオンを注入した。これは、二次イオン質量分析法によるMn-Cr年代測定を炭酸塩鉱物に適用するため、Cr濃度が既知の標準試料が必要となるからである。二次イオン質量分析法では、測定する目的元素をイオン化して検出するが、そのイオン化効率(感度)は元素および含まれる鉱物によって変動することが知られている(マトリクス効果)。元素や鉱物によりイオン化エネルギーや仕事関数が異なるからである。このマトリクス効果を補正するため、同分析法では濃度が既知の標準試料が必要となる。炭酸塩鉱物中の Ca^{2+} や Mg^{2+} は、他のイオン半径の近い2価陽イオンで置換することができるが、3価以上のイオンでは置換されにくい。そのため、容易に酸化されて3価以上になる Cr^{3+} は天然の炭酸塩鉱物にはほとんど含まれない。したがって、二次イオン質量分析法を用いてMn-Cr年代測定をする際、Crを正確に定量するためには、人工的に含Crの炭酸塩鉱物を作製しなければならない。

我々の研究により、隕石試料中の炭酸塩鉱物から、隕石の母天体である小惑星が形成した温度環境や炭素の供給源が推定された[2,3]。これらの研究によると、隕石母天体には彗星と同じように極低温で形成したものもあるらしい。このような隕石に含まれる炭酸塩鉱物のMn-Cr年代測定が可能になれば、小惑星と彗星がいつごろ、どのような環境で形成したかが対比され、それらの天体の関係が明らかになると期待される。

現在は、イオン注入をした炭酸塩鉱物の分析準備を行っている。今後は、注入イオンのドーズ量と実際の検出量との相関から、Crを正確に定量し、確度の

よいMn-Cr年代を測定する手法を開発していく予定である。

3. 月試料カリ長石中窒素同位体分析

近年、月面に水が存在し、また、月岩石中に水が含まれることが明らかになり、その科学意義[4,5]が世界的に注目されている。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.[6]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により、水を始め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。

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・岩石圏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、新たなブレークスルーを狙う。

本研究では、アンモニウム形の窒素をSIMS分析

[19022]

する積極的技法として、炭素イオン・インプランテ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。

2019年度において定量性のある議論がある程度出来るデータが得られた。これは、 ^{13}C を打ち込んだ複数の地球産カリ長石を系統的に分析し、粗いながらも検量線が得られたことによる。並行して分析を進めた月隕石では、地球産カリ長石より強い窒素信号が繰り返し得られ、1000ppm レベルの窒素が月試料カリ長石には含まれる事が示唆されている。現在、これの再現実験を進めている。さらに、窒素同位体分析の実現を目指した取り組みを始めている。現状では、感度がまだ十分ではなく、窒素同位体比に付く計数統計誤差が大きいことが課題である。

参考文献

- [1] Fujiya W., Sugiura N., Hotta H., Ichimura I. & Sano Y. (2012) *Nature Communications* 3:627.
- [2] Fujiya W., Hoppe P., Ushikubo T., Fukuda K., Lindgren P., Lee M. R., Koike M., Shirai K. and Sano Y. (2019) Migration of D-type asteroids from the outer Solar System inferred from carbonate in meteorites. *Nature Astronomy* Vol. 3, pp. 910-915.
- [3] Fujiya W., Aoki Y., Ushikubo T., Hashizume K., Yamaguchi A. (2020) Carbon isotopic evolution of aqueous fluids in CM chondrites: Clues from in-situ isotope analyses within calcite grains in Yamato-791198. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 274, pp. 246-260.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.