

[20019]

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)}, 三浦颯人^{A)}, 山中千博^{B)}

Ko Hashizume^{#,A)}, Wataru Fujiya^{A)}, Hayato Miura^{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. We are particularly interested in the behavior and the origin of nitrogen in Moon. Nitrogen bulk concentration in lunar rocks is 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。

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・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。これら分析するには、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実性が近年問題になっている。[1-3]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

[20019]

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鋳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($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)といった炭酸塩鋳物に 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 年代測定を炭酸塩鋳物に適用するため、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鋳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)。元素や鋳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。炭酸塩鋳物中の 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^{2+} は天然の炭酸塩鋳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 の炭酸塩鋳物を作製しなければならない。

現在は、イオン注入をした炭酸塩鋳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。残念ながら、2020 年度において、炭酸塩鋳物を用いたイオン照射実験が実現せず、具体的に報告できる成果がない。この課題は、2021 年度以降の新しい量研施設利用共同研究に引き継がれた。

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、月岩石中の特定の鋳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成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 を使い、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。鋳物の構造内に水を含む特定の微小鋳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。

本研究を実現するには、月隕石に含まれる 10 ミクロン大のカリ長石中の窒素質量分析を実現するために、以下に説明する二次イオン質量分析計(SIMS)を用いた分析技術を新規に開発する必要がある。本共同研究では、この基礎技術の開発を進めた。SIMS 分析において、窒素単独の二次イオン生成率が著しく低いことが知られている。SIMS 分析において、窒素を検出し、同位体分析を行うためには、CN⁻や NO⁻分子イオンの形を用いるのが通例である。中でも、炭素と結合したシアンイオン(CN⁻)は特に生成率が高く、このイオンを用いて同位体分析が行われることが多い。従って、隕石中の窒素同位体分析が可能なのは、有機物やグラファイト・炭化物などの炭素質物質に限定されていた。しかし、カリ長石にアンモニウムイオンが含まれることがあっても、この鋳

[20019]

物に炭素が濃集することは原理的にあり得ない。本研究では、この問題を克服するため、カリ長石に人工的に炭素イオンを照射し、カリ長石中の窒素を人工的に二次イオンとして誘起することを計画した。イオン照射は、高崎の量子応用研究所の施設 (TIARA) を用いて行った。約 50keV の ^{13}C イオンを SIMS 分析用カリ長石標準試料並びに、国立極地研究所から貸与された月隕石 Asuka-881757 に照射した。このエネルギー (一核子当たり約 4 keV) は、太陽風の持つエネルギーの約 4 倍に相当し、照射されると、鉱物表面から約 200nm の深さまで侵入し、そこで止まることが知られている。なお、一般的な炭素同位体 (^{12}C) ではなく、 ^{13}C イオンを用いることにより、物質表面・界面に大量に存在する汚染有機物の識別が容易となり、正確な分析が可能となる。

イオン照射の後、東京大学・大気海洋研究所に備わる NanoSIMS50 を用い、SIMS 分析を数度にわたって進めた。一次イオン照射に伴い ^{13}C 照射層を徐々にラスタしながら削り進め、複数のイオン検出器を用い、 ^{13}C , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, ^{30}Si を同時検出した。当初、 $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ イオン並びに $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ イオンの生成効率が期待より著しく低く、その原因解明に長い期間を要した。最終的に、カリ長石の電気伝導性の著しい低さにその原因があったことが 2021 年 3 月実施の SIMS 分析によりようやく確認された。この SIMS 分析では、試料の数ミクロン四方の局所領域に Cs^+ 一次イオンを照射する。継続的に大量の正イオンを照射することにより、照射領域全体が電荷を帯びることになり、二次イオン生成率の低下につながるということが知られている。数度にわたる NanoSIMS 試行の結果、カリ長石分析では、各分析点での分析開始に当たって、この電荷中和に向けた調整を他種の鉱物の分析よりも相当厳密に行う必要があることがようやく判明した。最終回の分析を通じて、カリ長石の SIMS 分析を正しく行うメソッドをようやく確立することができた。

以下の図 1 は、カリ長石標準試料における、 ^{13}C のイメージング図である。左図は、最も ^{13}C が多く含まれる深さにおける図、右図は、 ^{13}C 打ち込み層を掘りぬいた後の図である。30 ミクロン四方をラスタしているが、一次イオンのプローブ直径が 7 ミクロン程度あるため、縁の部分には、中心領域よりも掘られる深さが浅いため、このように見られる。左図では、周縁部はまだ ^{13}C 打ち込み層に到達しておらず、右

図の周縁部では、周縁部から内側に向かって斜めに削られ、 ^{13}C 打ち込み層の露頭が見えている状態である。

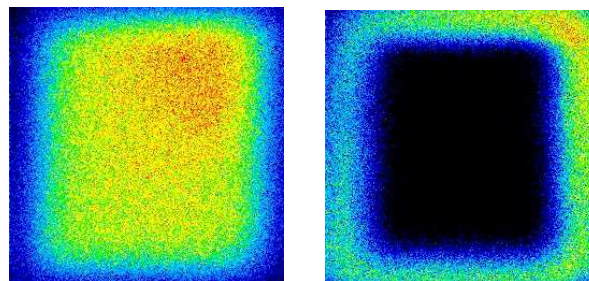


図 1、 ^{13}C imaging result of ^{13}C -ion-implanted potassium-feldspar, analyzed by the nanosims50 at AORI, University of Tokyo, Rastering by $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ was performed. The left panel shows the ion-distribution at the peak intensity, which corresponds to approximately 200nm depth from the surface. The dark part at the edge is due to the lower sputtering rate, thus the shallower depth, at the corresponding region. The right panel shows the ion distribution when ^{13}C ions implanted at the central region has exhaustively sputtered out. The surrounding bright band demonstrates the outcrop of the ^{13}C implantation layer.

チャージアップの問題が解決され、二次イオン生成率が大幅に向上し、正確な $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ のマススペクトルが得られたため、窒素同位体の分析を初めて実施することができた。現状ではデータ解析が完了しておらず、標準試料と月隕石 Asuka-881757 の双方において、地球の通常の同位体比組成 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N} = 0.0037$) に近い値が見られる、ということ以上はまだわからない。これが、炭素質コンドライトに近い値 (地球より 4% 大きい $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) かエンスタタイトコンドライトに近い値 (地球より 3% 小さい $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比) か等の識別はまだ難しい。同位体比組成について、今後、詳細に解析を進める予定である。

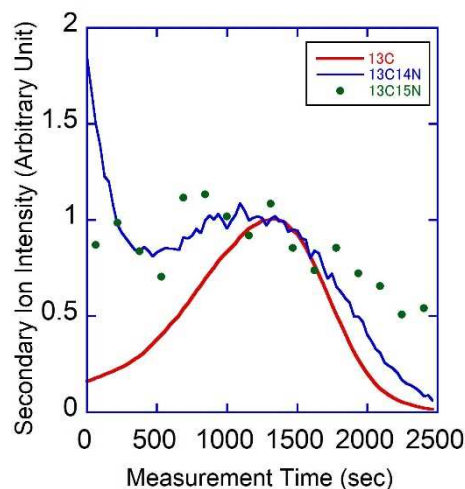


図 2、The depth-profiles of ^{13}C and $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ ions in the ^{13}C -

[20019]

implanted potassium feldspar.

窒素の定量についても、現在、新しいデータに基づき、改めてデータ解析を進めている。図2のように、イオン照射された ^{13}C により誘発された $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ イオン、並びに $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ イオンを明確に確認することができる。

月隕石 Asuka-881757 で得られた窒素定量指標 ($^{13}\text{C}^{14}\text{N}/^{13}\text{C}$) は、カリ長石標準試料と概ね同じ値であることがわかった。これらの標準試料は 50-100 ppm の窒素濃度を持つことがわかっているため、これと大差ない窒素濃度を持つのもかもしれない。月岩石中の全岩窒素濃度はせいぜい 1ppm であることが知られており、ここで報告する暫定値が最終的に確認されると、カリ長石への約 100 倍の窒素濃集している新しい知見が得られることになる。

本取り組みについても、2020 年度において十分なマシンタイムを TIARA で確保できなかったためまだ完成はしておらず、2021 年度以降の新しい量研施設利用共同研究においても引き続き取り組む予定である。

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.