

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02992

研究課題名(和文) 月岩石中カリ長石に含まれる窒素・水素同位体から解読する水惑星・地球の起源と進化

研究課題名(英文) Deciphering the evolution history of volatile elements toward the formation of the water-planet, recorded in lunar potassium feldspar

研究代表者

橋爪 光 (Hashizume, Ko)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・教授

研究者番号：90252577

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：月隕石に含まれる10ミクロン大のカリ長石中のアンモニア態窒素質量分析を実現するために、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した。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させた。炭素イオン照射した月隕石のSIMS分析で得られた窒素定量指標は、窒素量が既知のカリ長石標準試料と概ね同じ値であった。このことより、測定した月隕石中のカリ長石には50-100 ppmの窒素が含まれることが推察された。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、カリ長石には約100倍窒素が濃集している新しい知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

月岩石に含まれる窒素を始めとした揮発性元素の起源と進化の理解は、月だけでなく地球の揮発性元素の様子、ひいては、地球が水惑星となった過程を正しく把握するための鍵だと目されている。今回、微小な造岩鉱物に濃集した窒素の起源を紐解くための基礎技術の開発に成功し、月岩石中の揮発性元素の起源を紐解く新たな突破口が確立された。

研究成果の概要(英文)：This project aims at deciphering the origin of nitrogen trapped in Moon rocks. A novel ion-microprobe analytical technique that enables detection of ammonium-form nitrogen concentrated in potassium-bearing minerals was developed. To enhance the detection sensitivity of nitrogen, carbon ions were implanted to the rock minerals. A high gain of cyanide ions was confirmed from terrestrial potassium-feldspars with known nitrogen concentrations. Compatible nitrogen ion intensities were confirmed in potassium-feldspar from lunar meteorites. We estimate nitrogen concentration of approximately 100 ppm in this specific mineral, which is much higher than the bulk concentration of nitrogen, generally of the order of 1 ppm.

研究分野：地球宇宙化学

キーワード：月岩石 揮発性元素 アンモニア イオン照射 SIMS分析

1. 研究開始当初の背景

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., (2008)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 (Robinson & Taylor, 2014)、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。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(Hauri et al., 2015)。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。

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(Elkins-Tanton & Grove, 2011; Sharp et al., 2013)、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(Greenwood et al., 2011; Tartèse & Anand, 2012)、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星の形成・進化、など地球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。

2. 研究の目的

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(Barnes et al., 2014)。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、水素に加えて窒素同位体組成に注目する。窒素は水素より重い原子であるため、拡散・脱ガスによる同位体分別効果などの影響が格段に小さいことが期待できる。窒素と水素は、始原惑星物質中、共に冷たい宇宙空間を起源とする有機物や水の形で、どちらも高濃度で含まれる。様々な太陽系物質を持つ窒素同位体組成の変動幅は、水素同位体のそれに次いで 2 番目に大きい (Marty, 2012; Hashizume, 2015)。このため、窒素は、月・地球に共通に含まれていた揮発性物質の起源、あるいは、レイト・ベニアの際の揮発性物質供給源(彗星・岩石微惑星)の特定や各供給源のフラックスの推定などにおいて、重要な役割を果たしうる。

本研究では、アンモニウム形窒素・水素が捕獲されたカリ長石という鉱物に注目する。安定同位体組成に加え、同じ鉱物において結晶化年代を求めることにより、窒素・水素同位体組成と年代のセットの情報を、多数の月試料から取得することを計画する。一連の分析により、横軸・結晶化年代、縦軸・窒素(水素)同位体組成、という月の同位体進化ダイアグラムを完成させる。このダイアグラムの傾き(時代による同位体組成の変化)からは、レイト・ベニアによる揮発性物質のフラックスに関する情報が得られる。また、同じダイアグラムで見られるトレンドを、時代をさかのぼる方向に外挿すると、その切片からは月の初期組成、あるいは、月・地球に共通に含まれていた揮発性物質の起源に関する情報が期待される。また、時代と共に変化する水素と窒素同位体組成のトレンドを比較することにより、水素の脱ガス史に関する情報が得られるかもしれない。水素の優先的脱ガスは、これにより惑星表層の酸化が進み得るため、惑星の酸化還元状態を考察する際の本質的に重要な観点である。

3. 研究の方法

月岩石中に広く見られるカリ長石に注目する。還元的な月岩石圏では、窒素はアンモニウムイオンの形で、カリ長石に濃集している可能性が高い。アンモニウムイオンのイオン半径(1.51Å)はカリウム(1.52Å)とほぼ同じなので、アンモニアの一部がアンモニウムイオンとして存在した場合、含カリ鉱物中にカリウムを置換する形で窒素が捕獲される。すなわち、地

球地殻岩石中の窒素の主要捕獲形態と同様のものが月岩石中に期待できる。月岩石全岩中の窒素濃度は ppm オーダーと相当低いため、全岩分析による窒素同位体組成の決定、特に岩石に固有に含まれる成分の宇宙線生成起源成分との分離が難しい(Füri et al., 2015)。しかし、窒素にカリウムと同じ濃縮度を仮定すると、カリ長石中には 100-1000 ppm の窒素が期待でき、全岩分析時に見られたような困難を回避出来る。この発想は、月岩石・燐灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ 中に水酸基が確認されたという観測事実を窒素の場合に応用し得られた。

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、窒素同位体分析は通常 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。

本研究では、アンモニウム形の窒素を SIMS 分析する技法として、炭素イオン・インプラント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 50-100 nm 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。カリ長石が表面に露出した研磨済みの岩石中に、 ^{13}C 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、 $^{13}\text{CN}^-$ の形でカリ長石中の窒素を高感度分析出来る。この技法により、従来は SIMS 分析の守備範囲でなかった鉱物や二次イオンを新たに分析対象に加えることが出来、微小領域分析の新境地を開く。

4. 研究成果

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 を使い、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トしながら削り進め、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。しかし、当初進めた分析においては、 $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^-$ 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。現象として、一次イオン照射領域の一部、あるいは大部分において、二次イオンが生成されず、二次イオンが照射面内において著しく均質に見られる、というものが見られた。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最終年度実施の SIMS 分析によりようやく確認された。この SIMS 分析では、試料の数十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。チャージアップと呼ばれるこの現象を回避するために、試料直上に電子雲を形成し、正電荷の一次イオンと電荷を中和するなどの操作を行うことにより、この問題を回避される。チャージアップ自体は、大部分の無機鉱物で知られる問題だが、鉱物種ごとにその電荷中和の容易さが異なる。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。

右の図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。

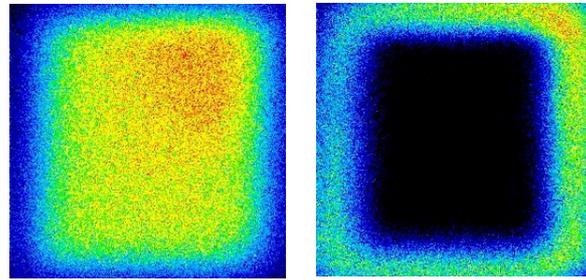


図1、 ^{13}C を打ち込んだカリ長石標準試料の ^{13}C イメージング結果。左図は、 ^{13}C 打ち込み層の中で、最も濃度が高い深さにおけるイメージ。ラスタ領域全体(30 ミクロン四方)の中心領域(約20 ミクロン四方領域)では、 ^{13}C が比較的均等に生成されているのがわかる。右図は、中心部の領域において、 ^{13}C 打ち込み層を掘りぬいた後のイメージ。

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。

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ので、これと大差ない窒素濃度を持つのかもしれない。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。

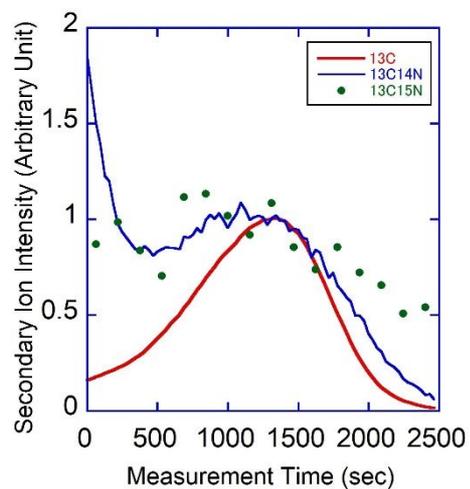


図2、 ^{13}C 照射されたカリ長石標準試料において見られた ^{13}C に誘発されたシアン化イオン。各測定時間において均質な二次イオン生成が見られた領域(例、図1の中心領域)の二次イオンカウント数を合計した。 ^{13}C のカウント数が最大に到達した約1300秒経過後のイオンカウント数でそれぞれ規格化した値が示されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 橋爪 光	4. 巻 28
2. 論文標題 月面に供給される揮発性物質とその起源	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本惑星科学会誌遊星人	6. 最初と最後の頁 6~13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14909/yuseijin.28.1_6	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 鹿山 雅裕、橋爪 光	4. 巻 28
2. 論文標題 月内部に存在する揮発性成分	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本惑星科学会誌遊星人	6. 最初と最後の頁 24~36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14909/yuseijin.28.1_24	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 Ishida A, Hashizume K, Kakegawa T.	4. 巻 4
2. 論文標題 Microbial nitrogen cycle enhanced by continental input recorded in the Gunflint Formation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Geochemical Perspectives Letters	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7185/geochemlet.1729	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 Fujiya Wataru, Aoki Yuto, Ushikubo Takayuki, Hashizume Ko, Yamaguchi Akira	4. 巻 274
2. 論文標題 Carbon isotopic evolution of aqueous fluids in CM chondrites: Clues from in-situ isotope analyses within calcite grains in Yamato-791198	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 246~260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.02.003	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 HASHIZUME, K
2. 発表標題 Supplies and Storage of Volatiles on Moon
3. 学会等名 New Views of the Moon 2 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋爪 光
2. 発表標題 月の科学探査意義
3. 学会等名 第62回宇宙科学技術連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋爪 光
2. 発表標題 月の水
3. 学会等名 第19回惑星圏研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋爪 光
2. 発表標題 月面揮発性物質学 - これまでと、これから
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋爪 光
2. 発表標題 窒素・炭素の親鉄性 - コンドライト隕石と地球組成の差を読み解く鍵
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会
4. 発表年 2020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	山中 千博 (Yamanaka Chihiro) (10230509)	大阪大学・理学研究科・准教授 (14401)	
研究分担者	藤谷 渉 (Fujiya Wataru) (20755615)	茨城大学・理工学研究科(理学野)・助教 (12101)	
研究分担者	掛川 武 (Kakegawa Takeshi) (60250669)	東北大学・理学研究科・教授 (11301)	

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