

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：32686

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2014

課題番号：26887040

研究課題名(和文)月惑星初期進化の実証的解明をめざしたカリウム・アルゴン年代その場計測法の開発

研究課題名(英文)Development of an in-situ K-Ar dating method toward understanding of the early evolution of the solar system bodies

研究代表者

長 勇一郎(Cho, Yuichiro)

立教大学・理学部・ポストドクトラルフェロー

研究者番号：00737687

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,000,000円

研究成果の概要(和文)：高波長分解能(0.1 nm)の分光器を用いてカリウム定量実験を行った。レーザーエネルギーが20 mJ以上あれば300 ppmという低濃度の試料からもK輝線が検出できた。これは、Kに乏しい月面高地の岩石や、火星隕石に対してもKを検出できることを示唆する。また、10-35 mJのレーザーエネルギーに応じて検量線を得て、検出限界を求めた。その結果、エネルギー35 mJでは約5100 ppm、30 mJでは9300 ppm、20 mJでは2 wt%という結果が得られた。また、20 mJのレーザーでも、K濃度が1.8 wt%以上あれば、既知濃度とのずれは20%以下に収まることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We explored the capability of K measurements using a combination of a small, low-energy laser and a high-resolution spectrometer. We found that the K emission lines can be detected from a sample with 300 ppm K<sub>2</sub>O content when the laser pulse energy was >20 mJ. We obtained the calibration lines for the pulse energy of 20, 30, and 35 mJ. The corresponding detection limits were 2 wt%, 9300 ppm, and 5100 ppm, respectively. We also achieved the relative accuracy better than 20% for a sample with K<sub>2</sub>O > 1.8 wt%, when the laser pulse energy was > 20 mJ.

研究分野：数物系科学

キーワード：カリウム・アルゴン年代 惑星探査

## 1. 研究開始当初の背景

我々のグループではこれまで、レーザー誘起発光分光法 (Laser-induced breakdown spectroscopy) を用いたカリウム計測と、質量分析装置を用いたアルゴン分析を組み合わせることで、岩石のカリウム・アルゴン年代を局所計測する手法を開発している。この手法を更に発展するためには、以下で述べる二つの課題を克服する必要があった。すなわち、(1)低カリウム濃度 (<3000 ppm) における定量精度の向上、および(2)低レーザーエネルギー (<50 mJ) におけるカリウム検量精度の決定、である。

まず、第一の問題について述べる。本手法によって得られるカリウム・アルゴン年代の精度には、カリウムの定量誤差とアルゴンの定量誤差の両方が寄与する。しかし、これまでの基礎実験の結果から、カリウムの定量精度がアルゴンのそれに比べて悪いことが、年代計測精度向上を阻む主要因であることが分かっていた。

高精度のカリウム定量には、レーザー誘起プラズマが発するカリウム発光輝線の強度を精度良く計測することが必要である。しかしこれまでの計測では、分光器の波長分解能が低く、カリウムの輝線とシリコンの輝線を分離できないことが問題であった。しかし、シリコンは岩石の主要構成元素であるため、岩石を計測する際には必ず出現すると考えられる。得られたスペクトルにピークフィッティングを行うことによって両輝線を分離することも試みてきたが、岩石のカリウムの濃度が低く輝線が弱い場合には、精度良く両輝線を分離することは非常に困難であった。従って、カリウムの輝線とシリコンの輝線を分光器によって分離する必要があった。

第二の問題は、レーザーのパルスエネルギーにあった。これまでの実験に用いてきた Nd:YAG レーザーは、1 パルス当たり約 100 mJ のエネルギーをもっていた。しかしながら、現時点で惑星探査車に搭載できる小型のレーザーでは、30 mJ 程度以下のエネルギーしか得られない可能性が高い。しかしこれまで 30 mJ 以下のエネルギー領域でカリウム定量実験が行われてこなかったために、惑星探査機搭載型レーザーを用いたカリウムの定量性(精度、検出限界)は不明であった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では二つの問題点についてそれぞれ以下の目的で実験を行った。第一の問題点に対しては、カリウムの輝線をシリコンの輝線と完全に分離し、特に 5000 ppm よりも低いカリウム濃度に対して、定量精度と検出限界を決定することを目指す。そのためには半値幅 0.1 nm 程度の波長分解能を達成する必要がある。

第二の問題点については、探査機搭載用小

型レーザーのエネルギー範囲(10-30 mJ)において、LIBS によるカリウムの定量精度と検出限界を明らかにする。

## 3. 研究の方法

カリウムとシリコンの輝線の干渉については、従来使用してきた機器よりも高い波長分解能をもつ分光器(波長分解能 0.1 nm FWHM)を導入した。一般に、波長分解能と感度との間にはトレードオフの関係がある。すなわち、波長分解能を高めると感度は悪くなってしまう。この感度低下を補うために、従来用いてきた CCD よりも高い量子効率を持つ、裏面照射型 CCD を検出器として採用した。

新規に導入した分光器を用いて組成既知試料の LIBS 計測を行い、発光スペクトルを取得した。米国地質調査所(USGS)が販売している組成既知のガラス試料(表 1)を校正試料として用いて、カリウムの検量線を作成した。試料は真空容器の中に設置した。真空度はおよそ  $10^{-4}$  Pa であった。

小型レーザーによる計測を模擬するため、比較的小さいエネルギーのレーザーを照射源として、検量線を複数作成した。レーザーのエネルギーは 35 mJ、30 mJ、20 mJ、および 10 mJ とした。

表 1. カリウム検量線作成のために用いた標準試料。

Sample	K <sub>2</sub> O [wt%]	ΔK <sub>2</sub> O [wt%]
BIR-1G	0.030	0.003
BHVO-2G	0.52	0.01
NKT-1G	1.28	0.007
BCR-2G	1.79	0.05
GSE-1G	2.66	0.02
AGV-2G	2.88	0.11
GSD-1G	3.02	0.02
GSC-1G	3.08	0.02
TB-1G	4.37	0.14

## 4. 研究成果

新規に導入した分光器を用いたことにより、発光スペクトルを取得した。波長分解能が 0.1 nm FWHM 程度まで向上したことを確認した。得られた発光スペクトルの例を図 1 に示す。カリウムの輝線がスペクトルの裾野も含めて完全に分離されている。また、従来一本として計測されていた、777 nm の酸素の三重輝線も分離されている。これにより、カリウムおよび酸素の輝線強度を確実に定量

することが可能になった。本研究における実験条件では、問題となるシリコンの輝線は確認されなかった。これは、レーザーのエネルギーを低く設定したために、高い励起エネルギーが必要なシリコンが発光しなかったことや、プラズマの分光視野が従来の装置と変化したことに由来する可能性がある。

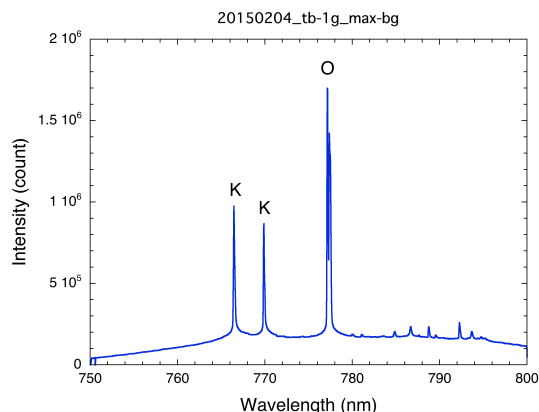


図 1: 発光スペクトルの例。TB-1G 試料に対して、35 mJ のパルスエネルギーでレーザーを照射した際のもの。

上述のレーザーエネルギー範囲において 300 ppm のカリウム濃度をもつ岩石試料 (BIR-1G) を計測したのが図 2 である。レーザーのエネルギーが 20 mJ 以上あれば、この試料からもカリウム輝線が検出されることが分かった。300 ppm という濃度は、カリウムに乏しい月面高地の岩石や、比較的カリウムに乏しいとされる火星隕石(シャーゴットイトでは約 800 ppm) に対してはカリウム輝線を検出できることを意味している。そのため、十分に低い濃度のカリウムまで計測できることを示すものである。

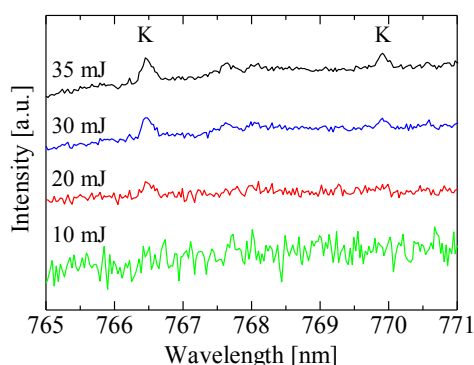


図 2: 様々なレーザーパルスエネルギーに対する BIR-1G の発光スペクトル。

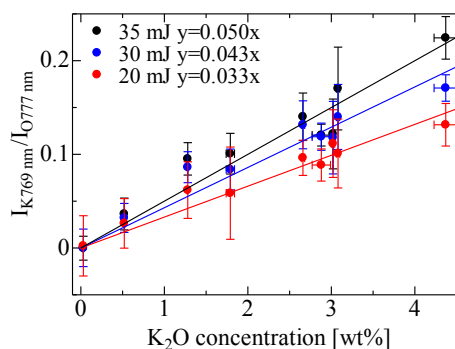


図 3: カリウムの検量線。原点を通る直線でフィッティングした。

次に、それぞれのレーザーの出力に応じて検量線を得た(図 3)。ただし、10 mJ のエネルギーにおいてはデータのばらつきが大きく、精度の良い検量線を得ることができなかった。今後、レーザーからの発光を集める光学系の工夫によって、感度を上げることを目指していく。他方で、比較的良い相関が認められた 20 mJ、30 mJ、および 35 mJ のエネルギーに対応する検量線の傾きを使って検出限界を求めた。その結果、エネルギー 35 mJ では約 5100 ppm、30 mJ では 9300 ppm、20 mJ では 2 wt% という結果が得られた。これらは NASA の Curiosity 探査機の検出限界(約 1 wt%)と同程度の値であるが、我々は火星条件と比較して一桁以上プラズマの発光量が低下する高真空下で実験を行っているため、NASA 方式よりも実質的には低い検出限界を達成していると考えられる。

また、検量線法によって得られたカリウム濃度と USGS によるカリウム濃度の推奨値とを比較すると、図 4 のような関係が得られた。カリウムの濃度が 1.8 wt% 以上あれば、既知の濃度とのずれは 20% 以下に収まることが分かった。

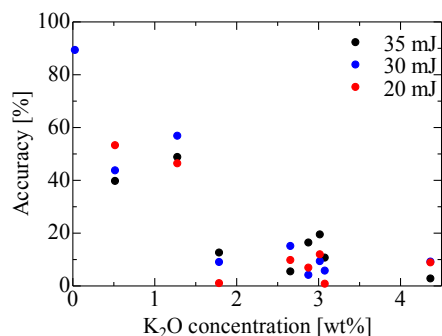


図 4: カリウム計測の確度。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Yuichiro Cho, Seiji Sugita, Shingo Kameda, Yayoi N. Miura, Ko Ishibashi, Sohuke Ohno, Shunichi Kamata, Tomoko Arai,

Tomokatsu Morota, Noriyuki Namiki, Takafumi Matsui, High-precision potassium measurements using laser-induced breakdown spectroscopy under high vacuum conditions for in situ K-Ar dating of planetary surfaces, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol. 106, pp. 28-35 (2015), doi: 10.1016/j.sab.2015.02.002. (査読有)

2. 長 勇一郎, 三浦弥生, 亀田真吾, 岡崎隆司, 諸田智克, 杉田精司, 惑星探査での年代測定に向けた開発の動向, 地球化学 48, 231-243 (2014), doi:10.14934/chikyukagaku.48.231 (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

1. 長 勇一郎, 亀田真吾, 三浦弥生, 齋藤義文, 横田勝一郎, 笠原慧, 岡崎隆司, 吉岡和夫, 芝崎和夫, 梅山未紗子, 大石峻裕, 杉田精司, 年代計測装置 CHRONICLE による火星表面年代のその場計測, 宇宙科学シンポジウム, 2015 年 1 月 6 日, 宇宙科学研究所(神奈川県相模原市)
2. 長 勇一郎, 三浦弥生, 亀田真吾, 岡崎隆司, 杉田精司, 火星探査で岩石の K-Ar 年代を測る, 質量分析学会同位体比部会, 2014 年 11 月 26 日, 彩香の宿 一望(茨城県つくば市)
3. Yuichiro Cho, Shingo Kameda, Yayoi N. Miura, Hideaki Miyamoto, and Seiji Sugita, An in-situ K-Ar Isochron Dating System for a Mars Rover Mission, International Workshop on Instrumentation for Planetary Missions, Nov. 4th, 2014 (Goddard Space Flight Center, MD, USA)
4. 長 勇一郎, 亀田 真吾, 三浦 弥生, 杉田 精司, K-Ar 年代その場計測法の開発: アイソクロンデータの詳細解析, 日本惑星科学会秋期講演会, 2014 年 9 月 25 日 (東北大学、宮城県仙台市)
5. 長 勇一郎, 亀田真吾, 三浦弥生, 齋藤義文, 横田勝一郎, 笠原慧, 岡崎隆司, 杉田精司, LIBS-TOFMS 装置による火星表面年代のその場計測, 第 47 回 月・惑星シンポジウム, 2014 年 8 月 4 日(口頭発表), 宇宙科学研究所(神奈川県相模原

市)

6. 長 勇一郎, 三浦 弥生, 諸田 智克, 杉田 精司, 月着陸探査におけるその場 K-Ar 年代計測の可能性: 月試料からの示唆, 地球惑星科学連合連合大会 2014 年 4 月 30 日 (口頭発表), パシフィコ横浜国際会議場(神奈川県横浜市)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

長 勇一郎 (Yuichiro Cho)

立教大学・理学部・ポストドクトラルフェロー

研究者番号 : 00737687