# 「2012年度最優秀発表賞受賞論文」 K-Ar法を用いた惑星探査におけるその場年代 計測法の開発

## 長 勇一郎<sup>1</sup>, 三浦 弥生<sup>2</sup>, 諸田 智克<sup>3</sup>, 杉田 精司<sup>1,4</sup>

(要旨) 惑星表面に生起した地質学的イベントのもつ絶対年代は,惑星の進化を理解する上で不可欠の物理 量でありながら,アポロ・ルナの回収試料を除いて直接の計測がなされていない.その原因は,正確な年代 計測に必要な岩石のサンプルリターン探査が未だ困難なためである.それに対し,惑星表面上で岩石の年代 計測が可能となれば,探査計画のコストやリスクの大幅な軽減が可能となり,将来のサンプルリターン探査 においても惑星上での試料選別が可能になるなど,非常に大きな利点を持つ.本研究では,惑星探査で実績 をあげつつあるレーザー誘起発光分光法(LIBS)と四重極型質量分析計(QMS)に着目し,それらを組み合わ せたカリウム-アルゴン年代計測法の基礎技術を新規に開発した.これまでのところ,約18億年の年代を もつ3個の鉱物試料に対して,17±1,19±3,20±2億年のモデル年代を得たほか,18.5±0.4億年の模擬的 なアイソクロン年代をもつ試料群に対し,16.9±2.3億年という計測値を達成している.本成果は,惑星表面 上その場年代計測の実用化が近い将来であることを強く予感させるものである.

### 1. 惑星表面の年代決定

太陽系惑星の起源と進化の体系的な理解は惑星科学 の究極のゴールのひとつに位置づけられる.その達成 には、リモートセンシング探査による全球マッピング、 着陸探査による詳細な地質学・岩石学的調査、および リターンサンプルの精密な物質科学的分析からなる三 者のマルチスケールでの効果的な結合が必須であるこ とは言うまでもない.高解像度の全球リモセン探査が 一段落した内惑星探査にあっては、全球サーベイによ って注意深く選定された地点に着陸して物質科学計測 を行い、個々の天体の進化モデルを取捨選択すること、 またそれによってさらに洗練された太陽系・惑星進化 の描像を得ることを目指すという方向が、今後の探査 の主流になると考えられる.

- 3. 名古屋大学環境学研究科
- 4. 東京大学新領域創成科学研究科

惑星進化の理解のために決定的に重要な情報として 地質ユニットのもつ絶対年代がある.惑星探査による 岩石の絶対年代の獲得はアポロ計画以来の悲願だが, サンプルリターンの技術的な困難さから,その後40 年以上にわたって月惑星表面から新たな年代試料が得 られない状況が続いてきた.

このような状況の下で,サンプルリターンを伴わず に岩石のその場年代計測を行う技術が獲得されれば, 惑星年代学の進展にとって非常に大きなブレイクスル ーになる.岩石の元素組成や鉱物組成から岩石形成当 時の環境を推定することは着陸探査の王道であるが, これに加えてその環境が存在した年代の絶対値を手に できるということが惑星進化の理解の進展にもつ意味 は計り知れない.さらにその場年代計測は,将来のサ ンプルリターン探査の際に惑星表面上で予備分析を行 う役割を担うことにもなるだろう.このことは持ち帰 る価値の高い試料の選別を可能とするので,サンプル リターン探査の科学的価値を最大限に高めることがで きる.

<sup>1.</sup> 東京大学理学系研究科

<sup>2.</sup> 東京大学地震研究所

cho@astrobio.k.u-tokyo.ac.jp

### 惑星表面年代学の現状と未解決 問題

#### 2.1 惑星表面年代学の不定性

現在,惑星表面のもつ絶対年代は専らクレーター年 代学によって決められている.クレーター年代学とは, 古い地表は高いクレーター密度をもつという性質に基 づき,単位面積あたりのクレーター個数から地表の年 代を推定する手法である.数密度の大小は地表の新旧 を相対的に示すに過ぎないが,そこにクレーター数密 度と絶対年代との対応関係を持ち込むと,画像計測で 得られるクレーター数密度からその地質ユニットの絶 対年代を計算することができる.そのような一種の較 正関数は年代学関数と呼ばれる[1].この関数は,ア ポロ・ルナ探査機の着陸地点のクレーター密度とそこ で回収された岩石の放射年代とを較正点として滑らか に繋いだものとして得られる[e.g., 2, 3].

月で得られた年代学関数は、衝突確率やクレーター 形成に関するモデルを複合的に用いることによって、 火星や水星、金星、さらには氷衛星など太陽系惑星表 面の年代決定に広く利用されている[e.g., 4]. これに よって、サンプルの得られていない惑星の歴史にも絶 対年代の目盛が入れられ、火成活動、気候進化、テク トニックな活動の変遷などに関する描像が得られてき た. このように、惑星表層進化史に対する我々の知見 の多くがクレーター年代学に依拠している.

ところが、これらの議論は大きな不確定性を持つ年 代モデルの上に成り立っていることに注意しなければ ならない.というのは、年代学関数の決定に際してア ポロ・ルナ岩石試料中で絶対年代と地質イベントとの 対応がとれているものは、30~39 億年前の海の玄武 岩や1億年よりも若いクレーターに限られており、1 ~30 億年前と40億年前以前の年代範囲のクレーター 年代学関数には未だ大きな不確定性が残されているた めである[5].例えば20億年程度のクレーター年代を 持つ領域の場合、用いる天体衝突史モデルによって、 得られる年代値には6億年にも上る差異が生じてしま う.

また火星においては、クレーター密度が既知の地点 からの試料は一つも得られておらず、試料の絶対年代 と地質イベントとの対応は取れていない、そのため火 星地表の絶対年代には、採用するモデルによって10 億年以上の差異が生じうることが指摘されている[6].

このように、月惑星の年代学における絶対時間軸は 確立されたとは言い難いのが現状である.月面におけ る未取得年代範囲の試料や火星を初めとする各惑星の 試料を獲得し、表層進化史に実証的に時間軸を入れる ことは、今後の固体惑星探査の最重要課題のひとつで ある.

#### 2.2 月惑星年代学における重要問題

着陸探査による年代計測によって年代学関数を制約 することは、単にクレーター年代学の物差しを精密化 するだけに留まらず、惑星科学の重要問題へのアプロ ーチでもある。例えば、月の年代学における重要問題 の一つに火成活動の終焉時期がある。月の最も若い玄 武岩は、サンプルが無く年代学モデルの不確定性の大 きな30-15億年前に対応するクレーター密度をもつ[7, 8,9]. 三次元熱対流計算によると、マグマのもととな る部分溶融層の寿命は月の初期温度に強く依存するこ とが示されており[10]、最も若い溶岩流の噴出時期が 30億年前に近いのか10億年前に近いのかを判定する ことによって、月の初期温度(起源)と冷却史(進化)を 制約できる可能性がある。

また、火星の温暖湿潤気候から乾燥寒冷気候への遷 移時期であるとされるヘスペリア紀-アマゾニス紀境 界の年代もこの時代に相当しており、その絶対年代は モデルによって37億年前から15億年前まで変わりう る[11]. アウトフローチャンネルと呼ばれる洪水地形 の形成を許す温暖な気候が37億年前に終了したのか、 天体衝突が落ち着いた約15億年前まで続いていたの かでは、温暖湿潤気候の維持メカニズムや気候遷移の 描像は大きく変わってしまう. このように30-1億年前 の年代学関数の制約は、火星の気候遷移の問題に対し ても示唆を与えるものである.

40億年前より過去の年代学関数もまた,サンプル によって較正されていない不確定領域である.この時 代に関係する最重要問題として,後期重爆撃期仮説の 検証[5,12]や,火星ノアキス紀終了時期の推定,火星 ダイナモの停止時期の決定などが挙げられる.

以上のように,注意深く選ばれた岩石の年代計測は, 一つの岩石の来歴を知ることに留まらない広範な意義 を持つ.年代計測に適した岩石の選定は必ずしも簡単 なことではないが,その戦略については長ほか[12]を 参照して頂きたい.

### 3. その場年代計測

#### 3.1 K-Ar法による年代計測

以上で述べた重要性から,我々はカリウム-アルゴ ン(K-Ar)法と呼ばれる年代測定法を用いて,惑星着 陸探査によって岩石の固化年代をその場計測する装置 の開発を進めている[12]. K-Ar法とは,カリウムの放 射性同位体である<sup>40</sup>Kが<sup>40</sup>Arに放射壊変する現象(<sup>40</sup>K の半減期 = 12.5億年)を利用して岩石の固化年代を推 定する方法である. K-Ar法には岩石結晶化後の再加 熱や変成によるAr損失などの弱点があるが,他の年 代測定法に比べて岩石中の親核種の存在度が高い(数 百ppm~数wt%)ことや,希ガスであるArの測定が 比較的簡便であることから,技術的実現性が高い手法 として注目されてきた.

#### 3.2 その場年代計測計画の現状

K-Ar法によるその場年代計測の計画は欧米のミッションでも提案されてきたものの,どの国も惑星上で 実施したことがない開発途上の技術である.2003年 に打ち上げられたESAのMars Express探査機に着陸 機として搭載されていたBeagle 2においては,X線蛍 光法によるKの全岩計測と,700℃~1100℃の高温炉 によって岩石から抽出するArの磁場型質量分析計に よる計測とを組み合わせたその場年代計測が計画され ていた[13].しかし火星投入時に通信が途絶するトラ ブルに見舞われ,年代計測は実現しなかった.

2009年になって, Bogardらは火星でのその場年代 計測が困難であるとの指摘を展開した[14]. その理由 は、(a)火星の岩石には初生比不明のマントル由来ア ルゴンが岩石固化時に既に含まれており(過剰<sup>40</sup>Ar), その寄与によって年代が過大評価される恐れがあるこ と、(b)電気炉の作り出せる温度とその継続時間では 鉱物中のArを全て抽出できず,正確な年代計測がで きない恐れがあることである.(a)の問題を解決する ためには,異なるK濃度を持つ相からのArを測定す るアイソクロン計測が必要となる.しかし従来型の全 岩分析ではK濃度は全岩平均濃度に収束してしまう ことが予期される.同じ年代を持ちながらも低濃度から高濃度までK濃度に幅をもつ試料を複数選び出して,統計学的に有意なアイソクロンを引くことは,事 実上不可能ではないかというのが彼らの懸念である.

一方で、2012年8月に火星に着陸したNASAの大型ローバMars Science Laboratory (Curiosity)では、 後述するLIBSや a 粒子X線分光計(APXS)による全 岩K計測と、電気炉を用いたAr抽出、およびQMSに よるAr計測を組み合わせたK-Ar年代の評価が提案 されている(AGE: The Argon Geochronology Experiment [15]). この手法は上述のBogardらの批判には 答えられていないものの、成功すれば惑星探査におけ るその場年代計測の最初のケースとなる可能性が高く、 どのようなデータであっても斥候ミッションとしての 価値はあるともいえるだろう.しかし、前述した惑星 科学的な問いに答えうるだけの信頼性のあるデータを 取得するためには、これらの問題点を克服した手法を 考案する必要がある.

このような背景の下,近年その場年代計測手法の開 発は熾烈な国際競争の様相を呈しつつある.例えば, 複数のレーザーによってRbとSrを選択的に励起する 方法を用いてアイソクロン計測を行うその場Rb-Sr法 [16]や,同位体スパイクと経時イオン化を用いること で試料の重量測定を不要とし,高精度の全岩K-Ar年 代の算出を売りにしているその場K-Ar法[17],後述 する本研究の手法と類似した原理に基づくK-Arアイ ソクロン年代計測法(K-Ar Laser Experiment; KArLE)[18]などが開発されている.ただ,一番目の 手法にはRbとSrを励起するための波長可変レーザー, 二番目の手法には<sup>40</sup>Kと<sup>40</sup>Arを時間差でイオン化させ て計測するための質量分析器がそれぞれ大きな開発要 素として残されており,実機の打ち上げに至るまでに は相当な困難も予想される.

#### 3.3 LIBS-QMS法とその特長

このような状況の下で,我々はレーザーアブレーションを共通照射源として分光・ガス分析を組み合わせる手法(LIBS-QMS法)を開発してきた[19,20,21]. これは,高エネルギー密度のレーザーパルスを試料に照射して直下点を蒸発・プラズマ化することによってKとArを同時に抽出し,Kをレーザー誘起プラズマ発光分光法(Laser-induced breakdown spectroscopy;

LIBS)によって、Arを四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer; QMS)によって定量するものであ る.本手法ではレーザーによる高空間分解能のスポッ ト分析(レーザーのスポット径~数百 µm)に基づき、

1つの岩石試料に対して複数の鉱物に対してK/Ar比 の計測を行うことができるので,原理的にはアイソク ロン法による計測が可能である.これは従来の提案法 (全岩分析)では不可能であった非放射壊変由来<sup>40</sup>Ar の寄与の分離や,部分脱ガスについての一定の評価が 可能であるため,年代計測の信頼性を格段に向上でき るメリットを持つ.また,試料はレーザーによって瞬 間的には10000 K以上に加熱されるため,照射点直下 に含まれるArは全て放出されることが期待される. そのため試料の加熱が足りずArが充分に放出できな いという問題も解消すると考えられる.

探査機搭載に向けた技術的な準備水準の高さも本手 法の卓越した利点である.本手法の主要部であるレー ザー,分光器,QMS,真空ポンプ,真空容器,ロボ ットアームなどは海外で既にフライト実績があり,大 きな要素技術の開発無しにフライト品製作に取りかか ることが可能である.

さらにLIBS-QMS法は、計測対象の岩石に関する多 くの物質科学的情報を年代値と同時に明らかにできる というメリットもある.これは、限られたミッション 機会の中で多くの科学を可能にするという観点から重 要である.計測によって得られたいかなる年代値も, 着陸地点の地質学的コンテクストの下で解釈されて初 めて意味を持つ、LIBS計測からはK以外にも主要・ 微量元素組成計測が可能で、鉱物種の推定もある程度 は可能であると考えられる.この情報が岩石形成当時 の環境推定に使えることは勿論、着陸地域の他の岩石 と組成を比較することで、計測対象の岩石がその地質 ユニットを代表する岩石なのか、天体衝突に伴って他 地点から飛来してきた転石に過ぎないのかが推定でき る. また. QMSによるガス分析から. 試料中に含ま れるガスの組成が分かる. 試料が太陽風に汚染されて いる場合には、逆に火星表層における太陽風の同位体 比が制約できる。岩石がマントル由来のガスに汚染さ れている場合にも、マントルの希ガス組成が制約でき る、火星のマントルのもつ希ガス・同位体組成は、火 星大気の起源と散逸過程を考える上で重要である。 こ のようにLIBS-QMS法は、試料が年代計測には向かな



図1:LIBS-QMS法による年代計測装置の概念図.

いことが分かった場合でも探査として全くの空振りに なることがなく、年代以外にも着陸地点の地質を多角 的に検証・理解できるという強みを持つ.

#### 3.4 年代計測原理

本節では、LIBS-QMS法による年代計測原理と較正 実験の結果について詳述する。

まず計測装置の概念図を図1に示す。年代計測は次 の手順を辿る. 試料を真空容器内にセットした後に. 試料に吸着した大気を取り除き装置全体の真空度を高 めるため、真空中で180℃・24時間のベーキングを行う、 CCDカメラの画像からレーザー照射位置を決定し. XYステージで試料をレーザー照射直下点へ移動する. 計測前にレーザーを2パルス照射して、ベーキングで 取り除ききれなかった表面吸着ガスを取り除く. 真空 度が10<sup>-6</sup> Pa台の前半まで到達したところで計測を開 始する. 試料ヘレーザーを照射し, 生成するプラズマ からの発光スペクトルを取得する.発光スペクトルを 後述する要領で解析し、試料に含まれるKの濃度を定 量する.年代計測実験においては、レーザー照射回数 は500回とした. このとき. およそ直径500 µm深さ 500 µmの領域が掘削される. レーザー照射に伴って 試料から放出されたガスを700-800℃に加熱されて いるTi-Zrゲッターに8分間通すことで活性ガスを除 去する.希ガスはゲッターでは除去されず,液体窒素 で冷却したチャコールトラップによって一時的にAr 以上の重希ガスを捕獲する. トラップ以外のガスは排 気し、その後再度ラインを閉鎖系にしてトラップを加 熱することでArを含むガスを放出する. これをゲッ ターによって再び精製してから、QMSへと導入して 質量分析を行う. 試料からのAr量と同位体比を算出



図2: K濃度に関する検量線. 既知のK濃度(横軸)を持つ標準試料を計測し,縦軸に酸素輝線強度で規格化した769 nmのK輝線強度をとった.これを冪関数によってフィッティングして検量モデルとする.破線で示すものは信頼係数75%の予測区間である(本文参照).

するために, 試料へのレーザー照射以外の手順を全く 同様に進めるランニングブランク計測でスペクトルを 取得しておいて, 測定マススペクトルから差し引く.

実際の探査では装置全体を大幅に小型化することが 必要だが、小型の質量分析計(QMS,磁場型MS)やゲ ッター,真空ポンプ(イオンポンプ,ターボ分子ポンプ), バルブなどは過去の火星着陸探査機(Viking, Phoenix, Curiosity)に搭載された実績があり,海外では既に確 立された技術である。着陸機ではないものの、日本の 火星周回機「のぞみ」にもQMSが搭載されている。ま た、探査機に搭載する真空ラインは現在の基礎実験装 置より大幅に小型化できる可能性が高い。その場合, Arを濃縮するために用いたチャコールトラップは必 須ではなく、液体窒素のような冷媒も不要である。

#### (1) LIBSによるK定量モデルの構築と検出限界・誤差

本 手 法 で は K を LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) によって定量する. LIBS とは, パルス レーザーが作る プラズマに含まれる励起された元素の 発する原子発光を分光計測することで, 試料中に含ま れる元素を定性・定量分析する手法である. K原子の 発光効率は他の主要元素と比較して必ずしも高くなく, 最も強い二本が766.5 nm と 769.9 nm に存在するのみ である. さらに悪いことに, レーザー誘起プラズマは

高真空下(<10<sup>-2</sup> Pa)では急速に散逸してしまうため, 大気中でのLIBS計測と比較して発光効率が一桁程度 低下するという問題がある[22].本研究では低ブラン クのAr計測を行う必要があることから,サンプル容 器内は10<sup>-6</sup> Pa台に保たれている.そのため,K定量 のためには非常に微弱なK輝線を計測する必要があ った.そこで本研究では,K輝線の存在する近赤外領 域に感度の高いCCDと高反射率の回折格子をもつ分 光器を選択し,集光光学系の効率化とあわせて輝線計 測のS/N向上を図った.

LIBSによるKの定量は、K濃度が既知の試料にレ ーザーを照射してスペクトルを取得し、そのシステム に固有のK濃度-K輝線強度関係を予め較正しておく ことによって行う(検量線法).較正試料として、産業 技術総合研究所(AIST)や米国地質調査所(USGS)で 配布されている岩石標準試料の粉末を高圧プレスによ って押し固めたペレットを用いた.レーザーには Nd:YAGレーザー(波長1064 nm,パルス幅6 ns,パル スエネルギー100 mJ,スポット径500 µm)を用いた. レーザー照射によって生成したレーザー誘起プラズマ からの光はレンズによって集められ、光ファイバを通 じて小型分光器(Ocean Photonics HR2000+)へ導入さ れた.プラズマの発光開始前から分光器のシャッター を開き、1 msに渡って時間積分したスペクトルを取 得した. 高真空下ではレーザープラズマは数10 μsで 散逸するので, プラズマ発光の最初から最後までを計 測していることになる.

図2に既知のK濃度とK輝線の強度との関係を示す. 発光輝線の絶対強度は、レーザーエネルギーの変動や 試料表面状態の変化、光学系の透過率等の諸要因によ って変動しうる.さらに厄介なことに、レーザーの繰 り返し照射に従って発光強度が徐々に増大していく現 象がしばしば見られる(図3).しかも増大の割合は試 料によってまちまちである.そのためK輝線強度の絶 対値を検量モデルに用いた定量はかなり困難である. そこで本研究では、岩石試料に普遍的にほぼ一定の割 合で存在する酸素原子に着目し、これの呈する輝線 (777 nm)の強度でK輝線(769 nm)の強度を規格化す ることで、発光強度変動の影響を取り除く(内標準化 法).このような規格化法はマトリックス効果(鉱物種 や共存元素、試料の表面状態によって同じK濃度でも 発光輝線強度が変化する現象)の軽減にも役立つ[23].

Kの最も強い輝線は766.5 nmに存在するが,今回 用いた分光器の分解能では分離不可能な0.05 nm離れ た波長にMgと思われる輝線が重なってしまっている. そこで,周囲に妨害元素の輝線が少なく二番目に強い 769.9 nmのK輝線を定量に用いる.発光強度を算出 するにあたって,S/Nを向上させるため100個のスペ クトルを足し合わせた.縦軸のエラーバーは1つの試 料につき計測した4点の標準偏差である.このように して得られた各データ点を冪関数でフィッティングし て検量線とした.検量線の傾きはK濃度の高い場所で は頭打ちになっている.これは光学的に厚いプラズマ 中のK原子が放出した光が別のK原子に吸収される, いわゆる自己吸収効果[e.g.,24]であると考えられる.

K検量線に伴う検量誤差は、予測帯(prediction band)と呼ばれる統計量によって定量化した[25]. 予 測帯とは、得られたデータの分布から、次のデータが 或る確率で入ることが統計的に期待できる領域である. その確率として現時点では正規分布の1σよりやや良 い値である75%を使っている.これに基づいて、あ る信号強度(縦軸の値)に対して得られる予測帯の横方 向の広がりを誤差と定義する.あるK輝線強度に対応 するK濃度で誤差を規格化して相対誤差を求め、K濃 度の関数として図4に示す.

Kの検出限界と定量限界は、この予測帯から定義で



図3: レーザー繰り返し照射に伴う発光成分の強度変化(634 nm のSi輝線,777 nmのO輝線,連続発光成分,および769 nm のK輝線)と,酸素輝線で規格化したK輝線強度変化(K 769 nm/O 777 nm). いずれも1パルス目の強度を1と規格化し てある. K輝線の絶対強度は500パルス目には約1.6倍にま で増大しているが,酸素輝線強度で規格化した値は平均値 の周り10%の範囲で一定である.



図4: K定量の相対誤差.実線と破線はそれぞれ正負の誤差を示 す.シンボルは実際の測定データの検量誤差である.相対 誤差が20%となる濃度は約1 wt%である(定量限界).

きる.検出限界とは,濃度推定値の誤差下限が0に達 する試料濃度のことで,今回は約300 ppmと求まった. つまり,300 ppmの濃度をもつ試料を繰り返し計測し た場合,8回のうち6回は予測帯の内側に位置し,8回 に1回は輝線強度が予測帯よりも大きな値を示し,残 りの8回に1回は輝線を検出できないということにな る.ただし、検出限界はあくまで信号を検出できる限 界値であって、定量分析に耐えうる計測精度が得られ るものではないことに注意する必要がある.そこで、 より実用的な定量下限濃度として、定量限界(limit of quantification)という概念がある[25].その定義には 検出限界同様に様々な流儀が存在するが、今回は「K の定量誤差が相対誤差にして20%よりも小さくなる 濃度」とした.この場合、定量限界値は1 wt%であっ た(図4).

#### (2) Ar分析手法:QMSの較正と検出限界

一方,岩石からレーザーで抽出されたArの定量は, 既知の量のArガスをシステム内に導入してQMSの 信号強度(イオン電流値)と対応をつける,いわゆる感 度法を用いる.計測の際には二次電子増倍管(SEM) の電圧を調整して,信号強度が適当な値になるように 調節する.典型的な計測におけるSEM電圧は1600-1800 Vであった.Ar信号強度の算出にあたって,Ar ピーク強度の時間変化を測定することで,ガス導入時 点でのQMS電流値と同位体比を推定する作業を行う. これは計測時のイオン化によってArが時間と共に失 われたり,真空配管内部のArが叩き出されて増加し たりするためで,どちらの効果が卓越するかはガスの 圧力によって概ね決まっている.Ar計測の誤差はこ の時間原点への外挿の誤差を用いている.

QMS計測によるAr 定量の難しさは、極めて微量の <sup>36</sup>Arを定量することにある.<sup>36</sup>Arは放射壊変によって は生成されないが、化学的には<sup>40</sup>Arと同じ挙動を示 すため、岩石の固化時に大気やマントルから混入した <sup>40</sup>Ar量の目安となる。例えば現在の火星大気の <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比は1800程度であり、大気の混入のみを考 慮する場合には、計測された<sup>36</sup>Arの1800倍の<sup>40</sup>Arを 非放射壊変由来として差し引けば良いことになる.ま た. Shergottite 中に存在するマントル由来<sup>40</sup>Ar 量は  $4-9 \times 10^{-11} \text{ mol/g} (1-2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}) であるとの$ 報告があるが[26]、探査地点によって異なる可能性も 充分考えられる. そこで、測定された40Arが確かに その場の40Kから生成されたと結論するためには、 <sup>40</sup>Arよりも4桁以上含有量の少ない<sup>36</sup>Arをモニターし ておいてトラップ成分の寄与が無視できることを示す か.<sup>36</sup>Arが検出された場合にはアイソクロンによって



図5: 年代標準試料のLIBSスペクトル.777 nmの酸素輝線強度で 規格化してある。



図6: 年代標準試料から抽出されたガスおよびランニングブラン クのQMSによるマススペクトル. Arの同位体は36,38,40 に存在する.

トラップ成分を差し引く必要がある.火星の表面で既 に見つかっているような1 wt%程度のKを含む岩石 [27]が20億年間で蓄積する<sup>40</sup>Arはおよそ4×10<sup>-9</sup> mol/ g (1×10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> STP/g)であるから,約500回のレー ザー照射で蒸発可能な試料量10<sup>-4</sup> gを用いると、ト ラップの有無を評価するためには10<sup>-17</sup> mol (10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>)程度の<sup>36</sup>Arが計測出来ることが望ましい.

現在の本装置の検出限界は、残留ガスのピーク(ブ ランク)によって決められている。特に<sup>36</sup>Ar,<sup>40</sup>Arに対 してはそれぞれ2×10<sup>-17</sup> mol(5×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> STP),4 ×10<sup>-16</sup> mol(8×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> STP)という値が得られて いる(図6).このブランクに寄与する成分は質量数36, 40をもつ炭化水素類であると推測される。ブランク レベルが安定していれば、上述した10<sup>-17</sup> molの<sup>36</sup>Ar はモニター可能である。<sup>36</sup>Arをより高いS/Nで計測す るためには、レーザー照射数を増やしてより多くの試 料を蒸発させることが最も単純な方法であるが、あま り多くの試料を蒸発させると計測部位の組成が平均化 されてしまい、本手法の強みである分析の局所性が失 われていくというジレンマに注意する必要がある。

#### (3) 試料質量計測:クレーター体積計測

通常のK-Ar法では試料重量を求める必要がある. これは、QMSによって計測されるArが絶対量(mol, cm<sup>3</sup>)の次元であるのに対して、Kは濃度(wt%)として 求まることによる.ところが重力の小さい惑星上で天 秤を用いて微量試料の秤量を行うことは実は簡単では なく、LIBS-QMS法による年代計測では、レーザーに よって掘削された孔の体積と試料密度の積として試料 重量を推定する.現時点では顕微鏡によって掘削され た孔の体積計測を行っている.体積の誤差評価は難し いが、計測を数回繰り返して標準偏差を算出している.

将来の探査では,探査機に搭載できる小型顕微鏡や, 小型のレーザー変位計等を用いて体積を確認すること を念頭に置いている.岩石や鉱物の密度の違いは小さ い(典型的には±10%程度)ことから,現状では鉱物 の密度を仮定して計算を進めている.今後,カメラ等 による岩石の空隙率推定やLIBSによる鉱物種の特定 が可能になれば,その場でより正確な密度計測ができ るはずである.また,既知のAr/K比(年代)を持つ試 料を複数測定して[<sup>40</sup>Ar信号強度(QMS)]/[K輝線強度 (LIBS)]との間で較正曲線を描き,掘削体積を年代計 算に使用しない手法を開発することも同時に目指して いる.

#### (4) モデル年代計算手法

K-Ar法のモデル年代は以下の式によって算出する.

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{[{}^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}}}{[{}^{40}\text{K}]} + 1 \right) \tag{1}$$

ここで $\lambda$  (=5.543×10<sup>-10</sup> yr<sup>-1</sup>)は<sup>40</sup>Kの壊変定数,  $\lambda_{e}$ (=0.581×10<sup>-10</sup> yr<sup>-1</sup>)は<sup>40</sup>Kの<sup>40</sup>Arへの壊変定数を 表す(<sup>40</sup>Kは10.5%が<sup>40</sup>Arに, 89.5%が<sup>40</sup>Caに壊変する [28]). [<sup>40</sup>Ar]<sub>rad</sub>は放射起源<sup>40</sup>Ar量, [<sup>40</sup>K]は現在の<sup>40</sup>K 量を表す.トータルのK量と<sup>40</sup>Kとの関係は,現在の 同位体存在度<sup>40</sup>K/K=0.0001167 [28] によって求める.

検出された<sup>40</sup>Arから放射壊変由来の<sup>40</sup>Ar<sub>rad</sub>を求めるために,地球大気のアルゴン同位体比 <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar=296を用いて,大気混入の寄与を差し引く.

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} = [{}^{40}\text{Ar}_{\text{total}} - [{}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} = [{}^{40}\text{Ar}_{\text{total}} - 296 [{}^{36}\text{Ar}_{\text{lot}}]$$
(2)

式(1)を実験でよく使う量で書き換えると,次の年代 計算式を得る[29].

$$t [Ga] = 1.804 \ln \left\{ 1 + 1.428 \times 10^{-4} \frac{[^{40}\text{Ar}]_{rad} [10^{-8}\text{cm}^3 \text{ STP/g}]}{[\text{K}][\text{wt\%}]} \right\}$$

$$(3.1)$$

$$= 1.804 \ln \left\{ 1 + 3.199 \times 10^8 \frac{[^{40}\text{Ar}]_{rad} [\text{mol/g}]}{[\text{K}][\text{wt\%}]} \right\}$$

$$(3.2)$$

$$\text{また年代値の誤差 } \Delta t \text{は式}(3.1) \text{ から 次のよう に求める}$$

$$\text{ことができる}.$$

$$\Delta t \ [Ga] = \frac{1.804 \times 1.428 \times 10^{-4} [{}^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}}}{[\text{K}] + 1.428 \times 10^{-4} [{}^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}}} \sqrt{\left(\frac{\Delta [{}^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}}}{[{}^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta [\text{K}]}{[\text{K}]}\right)^2} \ (4)$$

ここでΔ[<sup>40</sup>Ar]<sub>rad</sub>およびΔ[K]はそれぞれ放射壊変由 来ArとKの誤差を表す.

### 4. 年代計測結果

#### 4.1 モデル年代の算出

LIBSおよびQMSの感度較正が済んだ段階で,年代 既知の試料を計測した.試料は鉱物分離された Hornblende ( $K_2O$ =1.12 wt%, age=1.75 Ga), Plagioclase ( $K_2O$ =1.42 wt%, age=1.77 Ga), Biotite ( $K_2O$ =8.45 wt%, age=1.78 Ga)[30]をレーザー照射実 験に適するよう高圧プレスでペレット状に成型したも のである.図5にこれらの試料のLIBS計測で得られ た発光スペクトルを示す.発光スペクトルは酸素輝線 の強度で規格化してある.K濃度に応じてKとOの輝 線強度比が大きく異なることが分かる.図6には QMS計測によって得られたマススペクトルを示す. Arの安定同位体は質量数36,38,40をもつ. 質量数37 と39のピークは炭化水素である. 地球大気Arの <sup>38</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar比は0.188であるが,分析試料の38/36比は それより高く,38の大部分は炭化水素であると考え られる. 質量数36についても,残留ガスのマススペ クトルからArと炭化水素の混合であると推測され る.

今回用いた年代標準試料の一つ一つは分離された単 一鉱物を押し固めたものである。従ってこれらの試料 は均質性が高く、一つの試料からアイソクロンを引く ことができない、そこでまずは式(3)によってK-Arモ デル年代を求めた. ここではHornblendeの或る一回 の計測に基づいて説明する。まずLIBS計測で得られ たK輝線強度を検量モデルに当てはめ、K<sub>2</sub>O=1.13± 0.25 wt%を得た. これは既知の値である1.12 wt%と よく一致する、さらに、レーザーによって放出された Kの絶対量(mol)を見積もるために、試料が掘削され た体積をレーザー顕微鏡(Kevence VHX-2000)によっ て計測した。得られた断面形状の一例を図7に示す。 レーザーのビーム形状と概ね相似のガウス関数的なク レーターができていることが確認できる。レーザーパ ルスによる掘削体積は $(4.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>であった. ここでHornblendeの密度として3.2±0.2 g/cm<sup>3</sup>を仮 定することで、レーザーによって掘削された試料の質 量を(1.4 ± 0.2) × 10<sup>-4</sup> g, LIBSでの濃度推定値よりそ の中のK原子の数を(3.3 ± 0.7)×10<sup>-8</sup> molと推定した.

一方,放出されたガスのQMSスペクトルから,検 出された<sup>40</sup>Arのうち放射壊変起源の<sup>40</sup>Arは(1.85± 0.09)×10<sup>-8</sup> [cm<sup>3</sup> STP]=(8.3±0.4)×10<sup>-12</sup> [mol]である と見積もった(STP:標準温度圧力).全<sup>40</sup>Arに占める 放射壊変由来<sup>40</sup>Ar<sub>rad</sub>の割合は約98%であり,地球大 気の混入の寄与はほぼ無視できた.これらを式(3)お よび(4)に代入することで,K-Arモデル年代2.0±0.3 Gaを得た.これはHornblendeの既知の年代1.75 Ga と誤差の範囲で一致する.同様の解析をHornblende について2計測,Biotiteについて2計測,さらに Plagioclaseについて1計測行い,毎回の計測で年代値 まで算出した.得られたデータの重み付き平均を算出 したものを表1に示す.モデル年代はいずれの試料に 対しても誤差の範囲内で既知値と一致する.K・Ar計 測に更なる精度の向上が必要なことは言うまでもない が,LIBS-QMS法で地質試料の年代が算出できること を強く示唆する結果が得られた.

ここで誤差の要因について考える.まず、Biotite で顕著なKの過小評価の原因として、自己吸収の強い 高濃度領域で検量線が良くフィットできていないこと や、検量線の傾きが小さくなることで少しの輝線強度 の違いが大きな検量誤差を生む構造になっていること が挙げられる、マトリックス効果を補正し切れていな い可能性もある. また. 粉末を固めたペレットで作製 した検量線が岩石や鉱物試料にうまく適用できていな い可能性もある.この効果を検証するために、元素組 成が明らかになっている標準ガラス試料を較正サンプ ルに加えてLIBS計測を行い、検量モデルを見直す実 験を既に開始している。他方<sup>40</sup>Arの過小評価はQMS 感度較正のずれや、計測日時による感度変動を第一に 追究する方針である.既に計測装置への大気Ar導入 の手順とデータ解析法に幾つかの改良を施しており, QMS感度較正はルーティンとして確立しつつある. さらに, 蒸発体積の見積もりの不定性も誤差に寄与す る. 現在のところ、レーザーによって掘削された孔は 全て蒸発したものと近似している.しかし実際には、 レーザーによって破壊されArを放出することなく粉 末として飛散する部分が一定量存在するはずである. このようにして蒸発質量が過大に見積もられる結果、 計測部位のAr濃度は低く計算され,年代値は若返る 方向に偏る. 特に今回用いた年代標準試料は100 µm

表1: 実験結果のまとめ. HornblendeとBiotiteは2回の計測結果の加重平均を示す. Plagioclaseは1回の計測データ を示す. [K]=0.829[K<sub>2</sub>O](単位は共にwt%)であることに注意.

	Hornblende		Biotite		Plagioclase	
	LIBS-QMS	Known	LIBS-QMS	Known	LIBS-QMS	Known
K <sub>2</sub> O [wt%]	$0.98\pm0.16$	$1.12\pm0.02$	$7.1\pm0.4$	$8.45\pm0.17$	$0.96 \pm 0.23$	$1.42\pm0.03$
$^{40}\mathrm{Ar_{rad}}\left[10^{.9}\ \mathrm{mol/g} ight]$	$4.9\pm0.5$	$4.77\pm0.01$	$30 \pm 3$	$36.9\pm0.4$	$4.5\pm0.9$	$6.12\pm0.04$
Age [Ga]	$2.0 \pm 0.2$	$1.75\pm0.02$	$1.7\pm0.1$	$1.78\pm0.02$	$1.9\pm0.3$	$1.77\pm0.02$



図7: レーザー照射によってBiotite試料に掘削された孔の断面プ ロファイル、レーザービームの強度分布にほぼ相似なガウ ス関数的な形状が現れる.表面(y=0)付近に見られる凹凸 は、押し固められた一つ一つの鉱物粒子の輪郭を表す.

ほどの鉱物片を圧縮して固めたものであるから、天然 の岩石と比較して強度が弱く、この影響を受けやすか った可能性がある.

これまでの実験では見えていないものの、逆にAr 量の過大見積もりによって真値よりも古い年代が得ら れる危険性も考慮するべきである. Ar量の過大見積 もりの可能性の代表例としてレーザー掘削孔周縁部か らのAr放出がある。Arは希ガスなので、レーザー掘 削孔の周囲で発生する中間的な加熱部からも拡散放出 される恐れがある. そのためレーザーで掘削された部 分の体積を求めただけでは、測定部位のAr 濃度が過 大評価されるかもしれない.また,元素の揮発性に応 じて元素分別や同位体分別が起こる危険性もある。そ こで我々は、掘削孔周辺部からの脱ガスの寄与を見積 もる目的で、玄武岩試料を3000発のレーザー照射に よって掘削し、生成したクレーターの断面を電子顕微 鏡で観察した(図8). その結果、クレーターの縁に付 着した溶融層の厚みは約10 µmであり、玄武岩が溶 融する約1300℃に達した領域はこの程度の厚さであ ると見積もった. ここからArが放出されるかどうか は、高温状態の継続時間と温度毎のArの拡散係数に 依存している。約1300℃のメルト中のArの拡散係数 は鉱物によって異なるが、仮に10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/sとすると [31]. Arが10 µmの距離を移動するのに必要な時間 は約0.5秒となる。また、岩石の典型的な熱拡散率を 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/sとすると、熱伝導によって10 µmの層が冷 却する時間スケールはおよそ100 µsとなる. これは



図8: レーザーによって掘削されたクレーターの底付近に付着し たメルト層の電子顕微鏡写真. 一度融けた岩石が急冷して 割れたガラス状の構造が見られる. ガラスの厚みは約10 μmである.

500 msよりも充分に短いので,クレーター周縁部から拡散放出されるArの量は限定的となる可能性がある.一方Heの拡散はこれよりも数桁速く,レーザーによる瞬間的な加熱によって脱ガスする可能性が高い.

また、クレーターを直径500 µm, 深さ500 µmの 円柱であると近似すると、周縁加熱部の体積と掘削体 積の比は約8%であり、その寄与は現状の実験では大 きくはない. 但し、空間分解能を高めるためにスポッ ト径を小さくするとこの比率が高くなり、加熱された 周縁部からの脱ガスの影響が相対的に大きくなる危険 性はあるため、今後評価していくことが必要である. 一方でレーザーによる周縁部の加熱は、波長の短い紫 外レーザーやパルス幅の短いピコ秒・フェムト秒レー ザーを使うと軽減できるという報告がある[32]. 将来 的にはそのようなレーザーを利用することも検討した い.

#### 4.2 模擬アイソクロン計測

LIBS-QMS法の強みは局所分析によってアイソク ロンを引けることにある。今回用いた3つの試料は同 ーの岩帯起源であって、ほぼ同じK-Ar年代をもつ。 各々の試料は均質でありその中でアイソクロンを引く ことはできないが、これら3つの鉱物が或る岩石の複 数の鉱物相であったと見なしてK濃度と<sup>40</sup>Ar<sub>rad</sub>量との 関係をプロットすると、LIBS-QMS法によるアイソク ロン計測を模擬することができる(図9).ただしこれ は厳密にはK-<sup>40</sup>Arプロットと呼ぶべきもの[14]で、



図9: K-<sup>40</sup>Arプロットによる模擬的なアイソクロン. 縦軸に放射壊変由来の<sup>40</sup>Ar濃度を, 横軸にK濃度をとる. LIBS-OMS法によって得られたデータ(黒)と, 既知の年代データ(灰色)を示す. 各計測点のもつ誤差楕円は 1σであり, 回帰分析によって得られる傾き(年代値)の誤差は2σ範囲を示す.

(<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar)<sub>atm</sub>=296を仮定して大気トラップ成分を差 し引くことで傾きが年代に対応するようにしてある. 一般のアイソクロン計測ではこの同位体比を仮定する ことなしにアイソクロン年代と初生Ar比を求めるた め、<sup>36</sup>Arの量で規格化する必要があることに注意を要 する.

傾きから年代を算出するに当たり、年代計測パッケ ージIsoplot 4.1 [33]を用いて、計測誤差の大きさに依 存した重み付きの回帰分析を行った.既に確立された 手法で得られているK-40Arradの関係をKおよびArの 測定誤差と共にプロットし、その傾きから年代値を求 めたところ18.5 ± 0.4億年という模擬的なアイソクロ ン年代値が得られた(本文中では4.1節のモデル年代と 合わせるために誤差を1σとして表記する). 一方 LIBS-QMS法で得られたデータを用いて同様の解析を 行ったところ, 16.9 ± 2.3 億年という値を得た. 回帰分 析の最尤値の既知値とのずれ(分析の確度)は10%で あり、分析誤差(分析の精度)は13%であった、これ は3つの鉱物試料の計測結果を組み合わせた模擬的な ものではあるものの、LIBS-QMS法によるアイソクロ ン計測の第一歩としては悪くない数字であると言える. なお、天然の岩石試料を用いたアイソクロン計測実験

を現在行っている.

### 5. 探査への適用に向けて

#### 5.1 K・Arの計測可能性

最後に、これまでに得られた検出限界の値と月および火星表面に存在すると考えられるK・Ar量とを比較することで、惑星探査における年代計測の原理的な適用可能性を考える.いま、500回~1000回程度のレーザー照射を行って100  $\mu$ g (直径500  $\mu$ m, 深さ500  $\mu$ m)の試料を蒸発させKとArを抽出する状況を考える.

図10は、或る時間の経過後に生成される放射壊変 由来<sup>40</sup>ArをK濃度の関数として示したものである. この図の領域を次の三つに分割する.すなわち、K・ Arともに検出限界以下の「検出不能」領域(黒)、検出 限界以上ではあるが定量限界以下で定量性の高くない 「検出可能」領域(灰色)、定量限界以上の「定量可能」 領域(白)である.Kと<sup>40</sup>Arの検出限界はそれぞれ300 ppm,4×10<sup>-16</sup> mol (8×10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup> STP), 定量限界は それぞれ1 wt%,4×10<sup>-15</sup> mol (8×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> STP)で



図10:Kから生成される放射壊変由来<sup>40</sup>Ar量.等高線が年代に対応している.Kが多く年代が古いほど<sup>40</sup>Arが増加していくことを表す.左下の黒く塗られた領域はK,Arともに検出限界以下の「検出不能領域」である.灰色の部分は、検出は可能だが定量的な計測が難しい「検出可能領域」、右上の白い領域はK,Arともに定量計測が可能となる「定量可能領域」である.レーザー照射によって放出される<sup>40</sup>Arの計測は現状で充分可能である.Gusevクレーターの年代は現状の装置で計測が可能であると見積もられる.検出可能領域に来た他の試料も、着陸地点において1wt%以上のKを持つ岩石や鉱物を見つけられれば、定量性のある年代計測が可能であると考えられる.

ある. 今,<sup>40</sup>Arの定量限界は検出限界の10倍とした. 例えば,1 wt%のKが1億年で蓄積する<sup>40</sup>Arは定量可 能な領域に来ている.

この図の上に、探査でターゲットとなり得る惑星上 の点をプロットしていく、火星最大の火山地帯である Tharsis山地の溶岩流がもつK濃度は、軌道上からの y線計測からは3000-4000 ppm程度と見積もられてい る[34]. この地質ユニットの年代を仮に38億年とする [35]と、生成される<sup>40</sup>Arの濃度は3-4×10<sup>-9</sup> mol/g (7-10×10<sup>-5</sup> cm<sup>3</sup> STP/g)となり、検出可能領域に来る. 温暖湿潤気候の終了を記録していると考えられるヘス ペリア紀-アマゾニス紀境界の岩石は、そのK濃度を 3000 ppm,年代をクレーター年代から30億年と仮定 すれば[4]検出可能領域に来る. これらの地点のK濃 度は定量限界に届かないが、ローカルに見ると、K濃 度の高い岩石や鉱物が発見される可能性はある. 実際, Mars Exploration Rover (MER)の着陸したGusev craterでは、1 wt%以上のK濃度を持つ岩石も発見さ れている[27]. この地点のクレーター年代が約37億年 であるから[36], MERが本年代計測装置を搭載して いれば定量的な年代計測ができた可能性がある.一方 で代表的な火星隕石であるShergottiteは, K濃度が 低いために正確な年代計測は現時点では難しい.また, 月表側に位置する若い玄武岩は y 線計測から3000 ppm程度のK濃度と[37],およそ20億年のクレーター 年代を持つ[8]. ここでも,局所的にK濃度の高い長 石系の鉱物を見つけられるかが年代計測の鍵となる.

#### 5.2 今後の課題

図10をみると、Arの検出感度は現状でも十分であ り、LIBSによる1000 ppm台のK計測の定量性が向上 すれば、LIBS-QMS法の適用可能範囲がかなり広がる ことが分かる.そこで本節では、今後のLIBSによる K計測の高精度化に有効と考えられる方法について述 べる.ここでは (a)分光器の波長分解能の向上,(b) レーザー誘起プラズマの温度・電子密度の測定に基づ く輝線強度補正、および(c)発光輝線の時間ゲート計 測について述べる.

まず,最も単純な方策として,分光器の波長分解能 を現在の約二倍にまで向上させることが挙げられる. これは,Kの濃度が1000 ppm程度まで低下すると, 771 nmにあるSi輝線(図5)の裾野の重なりがK輝線 強度に対して無視できない大きさになり,K輝線の計 測精度低下の大きな要因となってくるという事情によ る.現状の小型分光器の波長分解能は半値全幅にして およそ0.65 nmであるが,分光器の波長分解能を0.3 nm程度まで向上させることで,輝線強度の計測の高 精度化を達成できる可能性がある.勿論,このときに は波長分解能の向上と光量低下とのトレードオフに注 意しなければならない.

第二に、LIBS計測の際にプラズマの温度や電子密度といった物理量を同時に計測することが有効となる可能性もある.原子発光の強度は、発光元素種の数密度、プラズマ温度、および電子密度によって決定される.このことは、同じ組成の試料を計測してもプラズマ温度や電子密度の変動によって輝線強度が変化しうることを意味する.今回検量に用いた酸素輝線(777 nm)とカリウム輝線(769 nm)の励起エネルギーはそれぞれ10.7 eVおよび1.6 eVであり、その差は小さくない.従ってプラズマ温度の変化に対する輝線強度変

化の敏感さは酸素の方が大きいなど、両者で異なる. このことから、鉱物の透明度や表面状態次第でレーザ ーの加熱条件が変化することで、同じK濃度の試料で あっても輝線強度比I(K)/I(O)が変化し検量線のばら つきの原因となっているのかもしれない.ここで、温 度や電子密度などの物理量を毎回計測してその変動の 効果を補正することができれば、LIBSの定量性が向 上する可能性がある.たとえば380-390 nmに存在す る鉄の輝線群はプラズマ温度を計測するのに最適であ る.実際、これらを常に計測することで較正試料なし に元素分析を行うCalibration-Free LIBSという手法 もある[38].

第三に、プラズマの時間ゲート分光計測がK定量精 度を向上させる方法になるかもしれない. Stipeら[39] は、分光計測にプラズマ生成後1.5 μsの遅延をかけて プラズマ発光初期に見られる強い連続発光成分を取り 除いた. このことによってK輝線を高精度で計測し、 非常に相関の良い検量モデルを構築している. 彼らは 輝線発光強度が真空中よりも高くなる大気圧下で実験 しているが、同様の方法が真空下でも有効である可能 性は高い.本研究では惑星探査の条件に近づけるため に時間積分型の小型分光器を使用したが、時間分解分 光が高精度のK定量の切り札になる可能性はある.

上記K定量の高精度化に加えて,前述したQMS感 度較正の精密化,ガラス試料の計測によるLIBS検量 線のマトリックス依存性調査,天然の岩石試料を用い たアイソクロン計測の実証などが今後解決すべき課題 となる.特に天然岩石の計測に当たっては,鉱物毎に 加熱・蒸発効率が異なることによるLIBS計測のマト リックス効果の顕在化,レーザー照射で鉱物の劈開や 破砕が起こることによる蒸発体積見積の難しさ,単一 のレーザースポットに異なる鉱物が存在する場合のカ リウム・アルゴン計測への影響評価などが解決すべき 課題になると予想される.さらに工学的な観点からは, 年代計測装置へのサンプル導入方法の確立,小型 QMSや小型レーザーなどを含む年代計測プロトタイ プ装置の製作などが急がれる.

本稿では触れなかったミッション形態,リソース見 積もり,および年代計測に適した試料選定方法などに ついては,長ほか[12]をご参照頂きたい.

### 6. まとめ

地質ユニットの年代は、惑星表面の進化を理解する 上で不可欠の情報である.しかし、主にサンプルリタ ーンの困難さから、アポロ計画の終了以降一度も月惑 星表面から絶対年代データが得られない状況が続いて いる.本研究では、レーザー誘起発光分光装置(LIBS) と四重極型質量分析計(QMS)を組み合わせたカリウ ム-アルゴン年代計測法の基礎技術を新規に開発した. 本研究で得られた結果をまとめると次の通りである: (1) LIBSによって300 ppm以上のKが検出可能で、1

- wt%以上のKが定量可能であることを示した.
   (2) QMSによって1 wt%のKが1億年で蓄積する<sup>40</sup>Ar が定量可能であることを示した.
- (3) 18億年の年代をもつ3個の鉱物試料に対してそれ ぞれ17±1, 19±3, 20±2億年(確度11%, 精度 15%)のモデル年代を得た.
- (4) アイソクロン年代(18.5±0.4億年)をもつ3つの鉱
   物試料の計測の結果, 16.9±2.3億年(確度10%, 精度13%)のアイソクロン年代を得た.

以上の成果は,惑星表面上その場年代計測の原理的 実証をしたものであり,今後の開発の礎になるものと 考えている.

#### 謝 辞

東京大学の長尾敬介教授には年代標準試料を提供し て頂きました.また愛媛大学(前東京大学物性研究所) の八木健彦教授,東京大学物性研究所の後藤弘匡氏に は,高圧プレスを使った試料の作製をさせて頂きまし た.感謝いたします.東京大学地震研究所の三部賢治 助教にはArガスを封入したガラス試料の作製をお願 いしました.千葉工業大学惑星探査研究センターの荒 井朋子上席研究員からはKの定量に必要な標準試料 を多数提供して頂きました.株式会社キーエンスの大 木重美様からは,蒸発体積計測や試料の観察に必要な レーザー顕微鏡,光学顕微鏡,および電子顕微鏡を何 度もお借りしました.匿名の査読者からは,本稿を改 善し本研究を進展させる上で非常に有意義かつ建設的 なコメントをいくつも頂きました.皆様に感謝致しま す.本研究を遂行するにあたり,日本学術振興会から の援助を頂きました.

### 参考文献

- Neukum, G., 1983, hablilitation thesis, Ludwig-Maximilians-Univ., Munich, Germany.
- [2] Stöffler, D and Ryder, G., 2001, Space Sci. Rev. 96,9.
- [3] Marchi, S. et al., 2009, Astronom. J. 137, 4936.
- [4] Hartmann, W. and Neukum, G., 2001, Space Sci. Rev. 96, 165.
- [5] 諸田智克, 2011, 日本惑星科学会誌 20, 324.
- [6] Doran, P.T. et al., 2004, Earth Sci. Rev. 67, 313.
- [7] Hiesinger, H. et al., 2010, J. Geophys. Res. 115, E03003.
- [8] Morota, T. et al., 2011, Earth Planet. Sci. Lett. 302, 255.
- [9] Cho, Y. et al., 2012, Geophys. Res. Lett. 39, L11203.
- [10] Spohn, T. et al., 2001, Icarus 149, 54.
- [11] Carr, M., 2006, The Surface of Mars (New York: Cambridge University Press).
- [12] 長勇一郎ほか, 2012, 日本惑星科学会誌 21, 267.
- [13] Talboys, D. L. et al., 2009, Planet. Space Sci. 57, 1237.
- [14] Bogard, D. D. 2009, Meteorit. Planet. Sci. 44, 3.
- [15] Swindle, T. et al., 2003, 34th LPSC, Abstract #1488.
- [16] Anderson, F. S. et al., 2012, 43rd LPSC, Abstract #2844.
- [17] Farley, K. A. et al., 2013, Geochim. Cosmochim. Acta 110, 1.
- [18] Cohen, B. A. et al., 2012, 43rd LPSC, Abstract #1267.
- [19] Cho, Y. et al., 2011, 2011 PERC Planetary Geology Field Symposium, Abstract #30.
- [20] Cho, Y. et al., 2012, International Workshop on Instrumentation for Planetary Missions, Abstract #1093.
- [21] Cho, Y. et al., 2013, 44th LPSC, Abstract #1505.
- [22] Lasue, J. et al., 2012, J. Geophys. Res. 117, E01002.
- [23] Sallé, B. et al., 2006, Spectrochim. Acta B 61, 301.

- [24] Griem, H. R., 1964, Plasma Spectroscopy (New York: McGraw-Hill).
- [25] Mermet, J. -M., 2008, Spectrochim. Acta B 63, 166.
- [26] Bogard D. D., J. Park, D. Garrison, 2009, Meteorit. Planet. Sci. 44, 905
- [27] Ming, D. W. et al., 2008, J. Geophys. Res. 113, E12S39.
- [28] Steiger, R. H. and Jäger, E., 1977, Earth Planet. Sci. Lett. 36, 359.
- [29] 長尾敬介, 板谷徹丸, 1988, 地質学論集 29, 5.
- [30] Nagao, 1984, unpublished data.
- [31] Behrens, H., 2010, Reviews in Mineralogy & Geochemistry 72, 227.
- [32] 平田岳史ほか, 2011, フィッショントラックニュー スレター 24, 79.
- [33] Ludwig, K. R., 2011, http://www.bgc.org/isoplot\_ etc/isoplot.html.
- [34] Boynton, W. V. et al., 2007, J. Geophys. Res. 112, E12S99.
- [35] Neukum, G. et al., 2010, Earth Planet. Sci. Lett. 294, 204.
- [36] van Kan Parker, M. et al., 2010, Earth Planet. Sci. Lett. 294, 411.
- [37] Kobayashi, S. et al., 2010, Space Sci. Rev. 154, 193.
- [38] Ciucci, A. et al., 1999, Appl. Spectrosc. 53, 960.
- [39] Stipe, C. B. et al., 2013, Spectrochim. Acta B 70, 45.