

地球化学の話

⑤

同位体地質学〔1〕

とくにU・Th・PbおよびRb・Srについて

倉 沢 一

まえがき

地質学で扱われる岩石の成因などは 各種の測定機器ならびに分析技術の進歩にともない 急速に発展し展開されてきている。もちろんこれらの研究は 宇宙や地球に関する資料の増加と結びついて より広い視野から検討しなおされつつある。そこで必然的に生まれてきた研究分野に地球化学・地球物理学などがある。元来それらは地質学・化学・物理学の境界領域といわれているが それらの果たす役割りから むしろ主流となってきた。地球上の現象を化学的に解明する地球化学の一方として 近年いちじるしい発展をみせているものに同位体地球化学がある。

表題を同位体地質学としたのは 広い地質現象に対して いているのであって 筆者の専門が岩石学であるというような見方にとらわれずに設けたのである。同位体地球化学とすると さらに広い分野を感じるので 筆者の好みでそうしたことを了承していただきたい。ともかく これから同位体地質学についてその基礎概念 方法 結果ならびに最近の研究のトピックなどを書いていきたい。新しく生まれた同位体地質学の姿を いくらかでも浮彫りにできれば幸いである。

ここで扱う U・Th・Pb と Rb・Sr 系列の同位体測定は もともと岩石の地質年令(代)測定のために発達してきたものである。しかしそれらの資料が蓄積されると 測定値をもとにして岩石の成因あるいは生成史に役立つようになる。たとえば 鉛(Pb)同位体学(Plumbology)ということばがあるが その内容は年令決定とさらに発展された 地質現象へのトレーサー(tracer)としての Pb 同位体を利用することという幅の広い面がある。Rb・Sr においても全く同じである。これに対して 安定な同位体が物理的な外的条件の変化によって同位体効果(mass fractionation)を起こすことを利用して岩石 鉱物等の生成条件を探るという別の分野もある。その例としては ユーレイ(H.C. Urey 1953)の O^{18}/O^{16} による地質時代の海水温度の推定にはじまり 岩漿水 処女水と天然の循環水との関係 岩漿分化と O^{18} 鉱物生成温度計のための O^{18} などがある。また

炭素同位体 C^{13}/C^{12} による炭酸同化作用 火成岩や地殻の「炭素含有量」 炭酸塩鉱物の生成問題 さらにイオウ同位体 S^{32}, S^{34}, S^{36} のとくに S^{32}/S^{34} による岩石中 海水中 あるいは硫化鉱物中の変動などがある。その他「窒素 ケイ素 塩素 ホウ素などの非金属元素」の同位体研究もある。

同位体地質学のめざましい発展は とくに第二次世界大戦後の質量分析技術と質量分析計の発達によるものである。各元素の定量あるいは「同位体測定もその極微量を扱うために上記のほかに Radium method Th-Xray method」さらに同位体希釈法(Isotope dilution method)によって精度が高められた。近年は γ -spectrometry Neutron activation method などによる測定法の進歩によって さらに分析可能な対象物が広げられている。一般に酸性岩中には多量の U・Th・Pb あるいは Rb が含まれているので 測定は容易であるが地球上の岩石類の成因のみならず 地球の起源にとって重要である超塩基性岩類中の極微量の元素の同位体測定などが行なわれるようになったのもそのためである。同位体比の測定には

- ① 対象とする元素の抽出(extraction)
- ② その元素の同位体比測定
- ③ その同位体比測定値の解析
- ④ 地質現象・岩石成因論への発展

という段階がある。①については とくに Pb 同位体測定のためには 岩石などの試料の汚染を最大限に防ぐことが必要である。試料の粉碎 化学(放射化)分析の操作の各段階で細心の注意をしなければならない。大気からの汚染も大きな問題である。②は質量分析計によって行なわれる。分析計の維持には一定条件下ということ 測定技術の熟達ということがあげられる。③は測定値の解析のための計算あるいは吟味 場合によっては分析誤差 分析計の個性の検討などが含まれる。そしていよいよ④の最終目的の岩石成因論に入る。もとより 同位体地質学は同位体測定値を扱うのであるがその背景には従来の地質学的あるいは岩石学的な知識と地球の起源 地殻とマントルとの関係などの情報との結びつきが当然ある訳である。こうした一連の作業は

高度の技術と いわば重労働とが要求される。しかも質量分析計で測定する前の段階の化学的処理が最も大切な作業で これによってよい測定値がえられるかどうか決定するといっても過言ではない。1つのデータでもそこにたいへんな努力が払われていることを知っていたきたい。

同位体測定は もともと岩石の地質年令決定のために行なわれたことは前にも述べた。日本では K-Ar 法や Rb-Sr 法による年令測定がここ数年間に急速に進歩した。測定の目的は地質年令決定にしばられて発達してきたが 日本でもようやく岩石成因 地球の進化という問題にその的がむけられはじめている。日本で扱われる問題 扱うべき問題を自覚して これからの発展を期待したい。日本の地質調査所でも K-Ar 法による地質年令測定では大いに貢献している。炭素同位体測定もはじめられている。また年令測定および一種のトレーサーとしても扱われる U・Th・Pb 系列および Rb・Sr 系列の研究のため固体試料用質量分析計の設置計画も進められており 今後の発展が期待される。

同位体地質学に関する研究報告 情報は 近年急増している。Pb同位体について 関連したものも含めてこの10年間に外国文献などおよそ1,000件もの報告がなされている。地球化学 地球物理学 地質学 岩石学 分析化学等に関係する内外の学術雑誌をひらくと 必らず目にとまるほどである。ここではそのことについては省略するが 今こうして書いている机の上にある手近な成書を次に記して参考に供したい。

- ・同位体地質学に関係したもの
 - Lead Isotopes in Geology** (1960) : R.D. Russell and R.M. Farquhar
 - Progress in Isotope Geology** (1963) : K. Rankama
 - 年代測定法—放射能による (1965) : 木越邦彦 紀伊国屋書房
- ・分析および質量分析計に関するもの
 - Modern Mass Spectrometry** (1953) : G.P. Barnard
 - 実験化学講座 (2) 基礎技術 I・II (1956) : 日本化学会編 丸善
 - 実験化学講座 (12) 放射化学 (1956) : 日本化学会編 丸善
 - Advances in Mass Spectrometry** (1959) : J.D. Waldron
 - Methods in Geochemistry** (1960) : A.A. Smales and L.R. Wager,
 - 物理測定技術 (1) 基礎技術 (1966) : 飯田修一 他4名編 朝倉書店
 - 実験化学講座・続 (14) 質量スペクトル (1966) : 日本化学会編 丸善

- ・広い視野で見るためのもの
 - Research in Geochemistry** (1959) : P.H. Abelson
 - 地球化学入門 (1964) : 菅原 健・半谷高久共編 丸善
 - 地球内部物理学 (1966) : 島津康男 裳華房
 - 岩石と放射能 (1967) : 佐野俊一 ラテイス社
 - 地球の進化 (1967) : 島津康男 岩波書店

最近の同位体地質学についての解説として 次の参考論文がある。

地球科学研究と質量分析計——とくにアイソトープ地質絶対年代測定法を中心として——: 小島稔 質量分析 vol. 14 pp.1—14 (1966)

U・Th・Pb 及び Rb・Sr による地球科学的研究の基礎——とくに地殻とマンツルの進化について—— I・II : 河野芳輝 地球科学 vol. 21 no. 1 pp. 25—31 vol. 21 no. 2 pp. 18—24 (1967)

岩石学における近代化——とくに火成岩石学の立場から(その1) : 白波瀬輝夫ほか 地球科学 vol. 21 no. 4 pp. 4—5
合衆国地質調査所の同位体地質学——その研究と生活 : 倉沢一 地質ニュース no. 158 pp. 56—63 (1967)

なお 地質ニュースの46 59 70 91 99 123および155号に関連した記事が掲載されているので参照していただきたい

同位体地質学は 地球の誕生からはじまった地球上のでき事 とくに地質現象解明の新しい一手段である。

外国の例をみるまでもなく この研究分野は広い意味の地質学者や地球化学者 地球物理学者らの協力によってはじめて成果があがる。分析法および分析機器の開発改良も大切な部門であるが それはその分野の専門家をお願いするとしても 多方面の研究者との密接な協力がなければ 目的達成はむづかしいのである。

1. 同位体地質学の歩み

1. 放射能の発見まで

今からおよそ200年前 ロシアの化学者ロモノソフ (M. V. Romonosoff 1711—1765) は物質の化学反応を基礎にして 元素と化合物とに分類した。すなわちその物質が分解して2種以上の生成物をつくるならば もとの物質は化合物である ということと 2種の物質が反応して1種の生成物だけをつくる場合 できたものは化合物であるということであった。物理的方法 たとえばX線スペクトル法などの発達がみられなかった時代には ある物質が元素であるという確定的な方法はなかった。イギリスの化学者 デーヴィー (H. Davy 1778—1829) によって 石灰 (CaO) を還元してカルシウム金属をとり出されるまではそれは元素であると考えられていた。また 二酸化ウラニウム (UO₂) も1789年から1841年までは元素であるとされていた。

化学が科学として発達する前の長い間 錬金術師は鉛や水銀などの卑金属を金に変えることにたいへんな努力

を注いできた。その後化学が科学的になっても 元素の変換には成功しなかった。ある元素を他の元素にかえることは不可能であり 原子は相互変換したり破壊されたりするものではないということになった。

その後 1896年ベックレル (H. Becquerel) によって天然の放射能が発見された。彼はウランウム塩類が不透明な物質を透して写真乾板に作用を及ぼすことに着目したのである。それからキュリー夫人 (M.S. Curie 1867—1934) の放射性物質の系統的研究によって 天然のピッチブレンド (主として U_3O_8) が 精製した酸化ウランウムより数倍も活性であることが発見された。彼女の夫ピエール・キュリー (Pierre Curie 1859—1906) と共同で ピッチブレンドから U_3O_8 を分離し その放射能を決定した。そしてウランウムより 400 倍も活性な硫化ビスマスを分離した。純粋なビスマスは非放射性であるから ビスマスと化学的性質が似ている新しい物質があると考えた。これが 放射能という性質によってはじめて見出されたポロニウム (Po) である。1898年には キュリー夫妻によってラジウムという新しい元素を含んでいる放射性の塩化バリウムを分離した。塩化ラジウムは塩化バリウムから水溶液中でアルコールの添加によって分別沈澱により分離されることを発見した。1902年までに夫人はウランウムの約 300 万倍の放射能を持つほとんど純粋の塩化ラジウム 0.1g を作った。こうして 放射能壊変においては原子がある種から他の種に自然に変換するという変化をとまることがみとめられ 元素の定義を変える必要が生じた。元素は人工的には他のものに変えられないものということになった。

しかし 1919年 イギリスのケンブリッジのキャベンディッシュ研究所で ラザフォード (Rutherford) およびその共同研究者たちは ラジウムから出る高速のアルファ粒子 (ヘリウム原子核) を窒素原子にあてて 窒素を酸素に変換させることに成功した。この分野の研究の発達は 1930年以来急速になった。現在では物理学においてもっとも活発な研究分野となっている。現在においては 高速粒子をあてることによってほとんどすべての元素を放射性にして他の元素に変換することができる。原子核についてもぼう大な知識が集積されつつある。またウランウム原子を軽い2つの原子に分裂させて他の元素にかえすことがわかった (ウランウムの核分裂 fission)。こうした核化学 (放射化学) は 今では科学の非常に重要な一分科となっている。400 以上の放射性同位体が実験室でつくられているが 自然界には 300 ほどの安定同位体が検出されている。放射性同位体は科学および医学的研究においてトレーサー (tracer) として有効に使われていることはよくご存知のこ

「ラバチ 采方リ フォルネロ 州」九日歸リ也。これまでも 繁 きたもののでいふ最も重し 原子 が発見されたといふ九日ノホー グ米原子力委員長から発表され た。この原子力番号「10」す なわち原子力 三九の番号にして

最も重い原子みつかる

米原子力委員長

ウムの同位元素 最も原子番号の 同位素はそれらの核の中にお ける中性子の数が違つていであ る。これまで発表された最も重し 原子は原子番号「100」のフルミ ームの同位元素、原子力番号三 十七だ。

第1図 1967年6月10日付 朝日新聞朝刊より

とと思う。

このような発展の結果 元素は通常の化学的方法によって他のものに変換されないものということになった。化学の知識が変化した一方で 原子の性質と構造に関する知識も発達したために 物質に対する見方が混乱することなしにとらえられるようになった。そして多くの研究者たちの努力によってウランウム系列およびトリウム系列の放射性元素の化学が次第に糸口からほぐれていったのである。

2. 地質年令測定 の 確立まで

地球の進化 を追求することは現在の地球の姿を理解するために重要なことである。地質学では地質上の歴史的変動を取扱うことに大きな力を注いでいるが それは広くまた複雑な話である。地球の起源には さらに大気海洋の問題もからんでいる。

地球の歴史的な変化の研究は いわゆる地質学的方法で進められてきた。どこにでも見られる堆積物からなる地層というものは その堆積の上下関係 つまり層序によって検討される。上の地層は下の地層より時間的に新しいという大前提がある。さらに 地殻変動によって 褶曲 断層などによって地層が逆転していることもある。それらの地層に貫入したり 侵入したり さらに覆ったりして 火成活動も見られる。地層が地表にあらわれて浸蝕され そこに不整合がみられる。こうした複雑な地質構造は地質学者の努力によってときほぐされ とくに化石によって対比がなされる。その標準になる化石から地層の年代が決められ また地層との関係で火成岩の時代も決められる。これらの地質学的方法で組立てられた地質年代表は 種々の図書でみられる。しかしこうした編年はあくまでも定性的である。時間のスケールを入れようとして試みられた例としてウォルコット (Walcott 1893) が 古生代 中生代および新生代の地層の厚さを推定してそれぞれ 80 30および16kmとし 一年間の堆積速度を平均 0.5cm として 地質年代の推定値を求めたことが有名である。これはその後色々な方法で検討されたが 改めて訂正されるほどのものはなかった。地質年代を正確に知る方法は 結局放射能の発見以前には全くなかったといえる。

第1表 地質年代表 (My: 100万年)

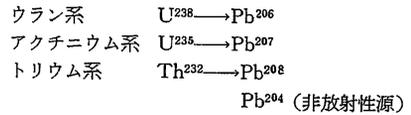
My	代	紀	世	
0.01	新 生 代 CENOZOIC	第 4 紀 QUATERNARY	RECENT	
1			PLEISTOCENE	
11		新第3紀	PLIOCENE	
25			NEOGENE	
40		古第3紀	OLIGOCENE	
60			EOCENE	
70±2		PALEO- CENE	PALEO- CENE	
135±5		中 生 代 MESOZOIC	白 亜 紀	CRETACEOUS
180±5			ジ ュ ラ 紀	JURASSIC
220±5			三 疊 紀	TRIASSIC
270±5	古 生 代 PALEOZOIC	二 疊 紀	PERMIAN	
350±10		石 炭 紀	CARBONIFEROUS	
400±10		デ ボ ン 紀	DEVONIAN	
440±10		シ ル ル 紀	SILURIAN	
500±15		オルドビス紀	ORDOVICIAN	
600±20	原 生 代 PROTEROZOIC	先カンブリア紀 PRECAMBRIAN		
	始 生 代 ARCHEOZOIC			

放射能が発見されて ウランの放射壊変によって最終生成物として鉛 (Pb) ができると確認されてまもなく ラザフォードの示唆によってボルトウッド (Boltwood) が同一の鉱物中の U Th および Pb の量の比からその年令を推定したのが 放射能による岩石の生成年代の測定のはじまりである。それは1907年のことであった。つまり ウランと鉛との量比 (Pb/U) が層位的に古いと考えられる鉱物ほど大きくなるということである。放射能による年令測定はいろいろの放射性鉱物に

ついて行なわれ 化石による地質年代に大体の時間のスケールが入れられてきた。ホルムズ (A. Holmes) とローソン (R.W. Lawson) は1914年 鉱物 岩石等に含まれる鉛が ウラン アクチニウム トリウム系列からの生成物であって その壊変の途中で変成作用その他の作用を受けていない場合に ウランおよびトリウム含量を知ることによって (放射能の一般法則から) その年令を知ることができるという立場で行なった年令測定を報告した。日本では木村健二郎ら (1931~1937) によって研究されている。その2・3の例を下に示す。

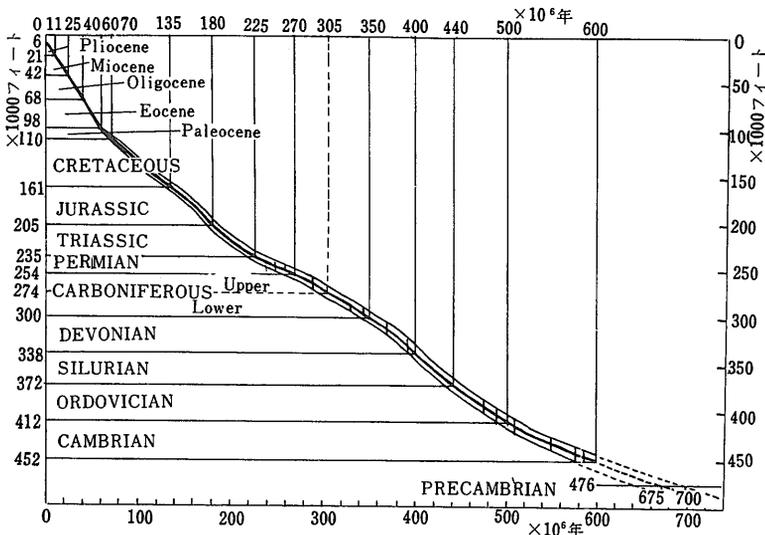
	U	Th	Pb (%)	年令 (10 ⁶ 年)
苗木石 (岐阜)	2.36	2.33	0.026	60
閃ウラン鉱 (福岡)	73.94	4.99	1.04	96
モナズ石 (朝鮮)	0.13	8.34	0.084	180

しかし 1930年頃まではまだ対象物がウランやトリウムを多量に含む鉱物にのみ限られていた。1930~40年にかけての質量分析の急速な進歩と放射能についての実験技術の発展によって それまで行なわれた測定法の改良と 新しい測定法が追加されて 一段と研究が拡大された。鉛の同位体比の測定による方法は



という親と娘の関係で行なわれる。この方法はストラナサン (R.K. Stranathan) など (1936) によってはじめられ ニーヤ [A. O. Nier (1939 1943)] によって発展

	0	2×10 ⁹	4×10 ⁹	6×10 ⁹	8×10 ⁹ (年)
U^{235}/U^{238}	1/139	1/27	1/5.2	1/1	5,2/1



第2図 地質年代と地層の厚さの関係 年代の日本名は第1表参照 (A. Holmes 1959)

した。

彼によれば天然のウランの同位体比は

$$U^{235} : U^{238} = 1 : 139$$

である。また U^{235} は半減期が短かいから 現在から時間的にさかのぼると U^{235}/U^{238} は大きくなり上に示した表のようになる。また現在の普通の鉛の同位体比は

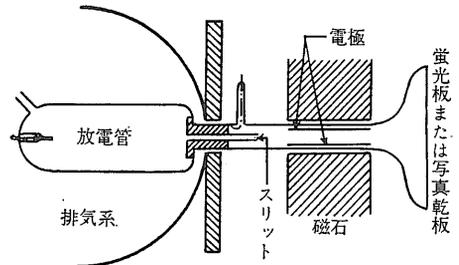
$$Pb^{204} : Pb^{206} : Pb^{207} : Pb^{208} = 1.5 : 23.6 : 22.6 : 52.3$$

となっている。ニーヤは質量分析に用いる鉛の化合物としては PbI_2 を用いている。これはイオン線をうるためには 350℃

第2表 年代決定に用いられる短半減期元素

		半減期 (My)
Pu ²⁴⁴	→ Th ²³² (α崩壊)	76
	→ Xe ¹³⁶ (分裂)	25000
Cm ²⁴⁷	→ U ²³⁵ (α崩壊)	≥40
Pb ²⁰⁵	→ Tl ²⁰⁵ (電子捕獲)	~24
I ¹²⁹	→ Xe ¹²⁹ (β崩壊)	16.4
Hf ¹⁸²	→ W ¹⁸² (//)	8
Pd ¹⁰⁷	→ Ag ¹⁰⁷ (//)	6.8

これらを extinct nuclide とよんでいる



第3図 Thomson の放物線形質量分析器の略図

およそ1950年以後といえる。

このようにして機器の発達と分析技術の進歩とによって 年令測定が戦後大いに発展してきているのである。

地球の年令を知るということは 非常に重要なことである。しかし 同位体測定のための対象物中の元素の含量がきわめて低いために 精密な測定が困難であった。そして ほんの10年ほど前 パターソン (C.C. Patterson 1956) によって鉛同位体測定からその年令が推定された。地球の年令については この時から正確な値を用いた議論がスタートしたということを知っていただきたい。

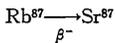
3. 質量分析の発達

質量分析の発端は 1886年にゴールドスタイン (E. Goldstein) が真空放電の研究中に陽極線を発見し その粒子線の本体を確かめるために偏向場として電場と磁場を利用したことにあるといわれている。この偏向場による陽極線分析の可能性はウィーン (W. Wien) によって 1898~1902年に証明された。これが放射線形装置—偏向形質量分析装置—の第1号器であった。これによって はじめて 原子や分子のイオンを個々に分離し それらの質量の比較をする質量分析がはじまった。しかし その装置は高真空を保つことが不可能であったので 厳密には質量分析装置とはいえない。

そういう意味で本格的な質量分析の出発はトムソン (J.J. Thomson) とその弟子のアストン (F.W. Aston) によって はじめられた。この間1907年から1940年頃にわたった。1910年には放物線形質量分析器 (Parabola-type Mass Spectrograph) が完成され 1912年にはネオン (Ne) の質量数20と22の安定同位体を発見した。この装置は放電によって生じたイオンビームをスリットで絞り これに直角に同一方向の電場と磁場をかけてイオンを偏向させ 蛍光板または写真板上に入射させるものである。同一の m/e をもち速度の異なるイオンは一本の放物線として結像する。

m/e (m: イオンの質量 e: イオンの電荷)

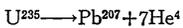
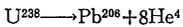
に熟する必要があるのでコリンズ (C.B. Collins) フリーマン (J.R. Freeman) ウイルソン (J.T. Wilson) (1951) はテトラメチル鉛 [Pb (CH₃)₄] を用いて 室温の蒸気圧で測定している。ニーヤはまた U²³⁵ の半減期の決定を試みている。彼は鉛の同位体含有量比による年令測定に非常に大きな貢献をしている。一方 Rb-Sr 法では ハーン (O. Hahn) ストラスマン (F. Strassmann) ウォーリング (E. Walling 1937 1938) によって 鉱物 岩石中のストロンチウム含量による年令推定がはじまりである。これは



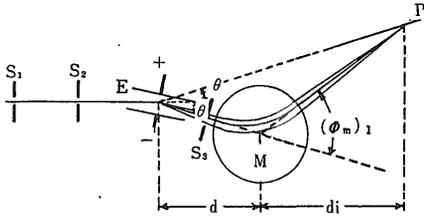
の壊変を用いたもので Rb⁸⁷ の半減期を 6.3 × 10¹⁰ 年とした。その値は カラン (S.C. Curran) デイクソン (D. Dixon) ウイルソン (H.W. Wilson 1951) によって (6.15 ± 0.3) × 10¹⁰ とされた。天然のストロンチウムの同位体の存在比は

$$\text{Sr}^{84} : \text{Sr}^{86} : \text{Sr}^{87} : \text{Sr}^{88} = 0.56 : 6.86 : 7.02 : 82.56$$

ということが シーボーグら (G.T. Seaborg et al, 1948) によって報告されている。またアルドリッチら (L.T. Aldrich et al, 1953) は雲母中の Sr Rb をイオン交換樹脂を用いて分離して年令測定を行なっている。このように 測定技術や試料調製についての技術は戦後の発展に負うところが大きい。年令測定法はその目的 たとえば比較的若い地質時代のための C¹⁴ 法 あるいはとくに地球誕生期の問題についての短半減期元素 さらに



による He 法などがあるが このレビューの表題からはずれるので省略するが 今まで述べてきた発展の段階とよくにていることは当然である。とくに ここ数年は短半減期元素学の著しい発達があることは特筆すべきである。K-Ar 法はすでに地質ニュースで詳しく報告されているのではぶくが 1905年以降に注目され出し K⁴⁰ にもとずく放射能の発見は1937年 年令測定法の確立は



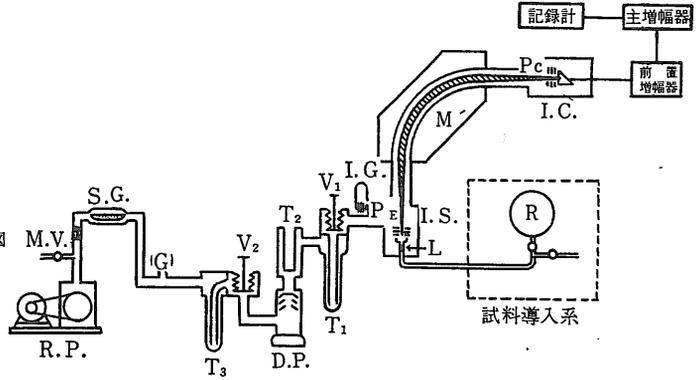
第4図 Aston の速度収束質量分析器（第一装置）の配置略図

1913年にトムソンによってはじめて いわゆる放射性元素領域（周期律表の末端近く）以外の軽元素に質量の異なる原子（同位体）の存在が発見されて 元素の概念が 1661年にボイル (Boyle) によって定義され 原子の概念が1807年にダルトン (Dalton) によって提唱されて以来の物質観に大変革をもたらしたのである。そして 膨大な数の原子や分子を一括して元素として測定する化学分析の他に 原子 分子および分子の解離生成物などの粒子をそれぞれ独立に取扱う測定方法が開拓され 原子個々の構造や原子量（質量数）のような個々の原子に関係した量が直接的方法によっても測定可能となった。そして原子 分子および分子の解離生成物を個々に分離してその個数や質量を測定する装置は その形成のいかんにかかわらず 質量分析装置 (Mass Spectroscopie) と呼ばれるようになり このような装置自体の開発や改良 測定技術の開拓や発展 新しい応用研究や他の測定方法では研究困難な未開発分野の開拓などを目的とする研究分野を質量分析 (Mass Spectroscopy) と呼ぶようになった。

トムソンの研究はアストン (F.W. Aston) に引継がれ放射線形装置の欠点であるイオンの速度 方向に対する無収束性に起因する分離イオンビームの強度不足を克服するために 1919年に図のような速度収束質量分析器 (Velocity-focusing Mass Spectrograph) を完成した。これは別名焦点型質量分析器ともいえる。つまり放電によって生成されたイオンビームはスリットで絞られた後静電場を通して m/e の同一な速度に広がりのあるビームは速度分散によるエネルギースペクトルを生ずることとその分散は磁場で相殺され m/e の異なるイオンは磁場内の異なった軌道を走行した後 写真乾板上に結像して質量スペクトルを生ずるという原理にもとづいている。この装置の分解能は約 130 であり 1930年代までに軽元素領域における約50種以上の安定同位体を発見した。

分解能: ne/m の値が1,000分の1だけ異なったイオン流を別々に分けることができる場合は分解能が 1,000 であるという ne はイオンの荷電 m はイオンの質量をあらわす

アストンはこれと平行して 原子質量の測定を行ない 1920年代に入るとすでに水素 (H) リチウム (Li) 鉄 (Fe) などの質量が整数値よりずれていることを発見している。さらに 1927年には新しい第二装置 1937



第5図 方向収束質量分析計の配置図

R.P.: 油回転ポンプ M.V.: 金属バルブ S.G.: シリカゲル(または活性炭) G: 熱電対真空計 T: 冷却用トラップ V: 電磁バルブ D.P.: 拡散ポンプ I.G.: 熱陰極形電離真空計 L: ガススリット P.F.: イオン源の出射電極 I.S.: イオン源 M: 分析場(一様磁場) I.C.: イオンコレクター電極 Pc: イオンのコレクター電極(コレクタースリット) R: 試料ガス溜

年には第三装置を完成し 分解能は約 2,000 となった。一方デンプスター (A.J. Dempster) は1918年 一様磁場によるイオンの方向収束を利用した方向収束質量分析計 (Direction-focusing Mass Spectrometer) を完成した。この装置は現在広く用いられている質量分析計の主流である単収束質量分析計 (Single-focusing Mass Spectrometer) の原形である。彼は1921~1922年にカリウム (K) その他の元素の同位体比を測定するに当って 塩類をフィラメントに塗付して加熱蒸発させ熱電子で衝撃してイオン化する方式を用いた。このイオン源は表面電離と電子衝撃を併用したもので 現在広く用いられているイオン源(イオン発生装置)の原形である。

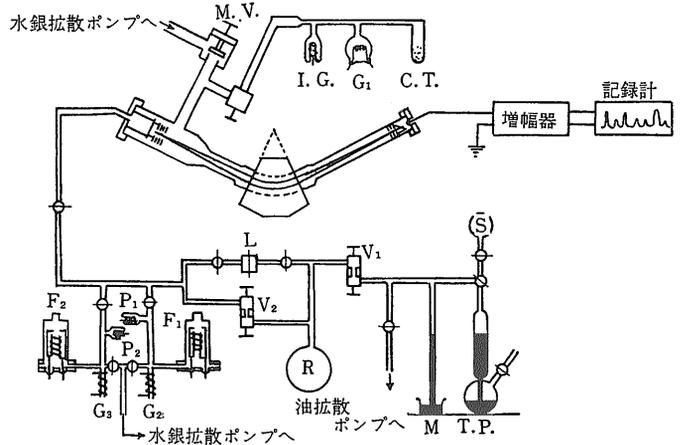
トムソン—アストン方式は 偏向場の強さを一定にして それぞれ異なった軌道を通して結像したイオンの質量スペクトログラムを写真にとり スペクトル線の黒化度を測定する方法である。これに対して デンプスターはファラデー箱の位置を固定して 偏向場(一様磁場)の強さを変え 同一軌道を通り それぞれ異なる時間にファラデー箱に入射した m/e の異なるイオンの電気量を連続的に測定して質量スペクトルを作り m/e の異なるイオン量の比較決定をする方式である。これらは質量分析計のイオン検出方式の基礎をなすもので 現在でもイオンの検出にはこれらの方式が採用されている。

その後 イオン光学の理論と実験が進み 二重収束質量分析器 (Double-focusing Mass Spectrograph) がデンプスターによって1935年に完成された。これは固体元素を有効にイオン化するとともに 多価イオンを用いて重い領域の固体元素から m/e の小さい原子イオンを作り二

重線 (doublet) の測定精度を向上させることに目的があった。これはその後多くの研究者によって改良されて分解能も30,000~60,000になった(1939~1945)。

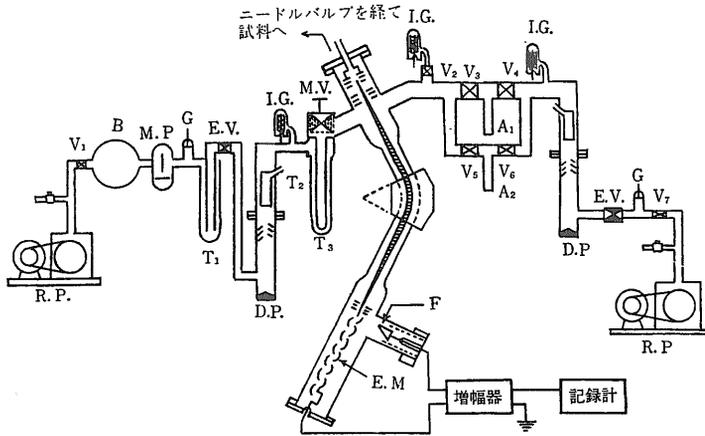
第二次世界大戦後 原子質量測定は質量分析以外に原子核反応 マイクロ波吸収 γ 線の小角散乱などによっても行なわれた。真空技術の発達や測定技術の改善などによって質量分析装置は大形となり 1950年以後には高分解能

(100,000~500,000) および高測定精度 (10^{-7} ~ 18^{-8}) の偏向装置が ペインブリッジ (K.T. Bainbridge) 緒方・松田 ヒンテンベルガー (H. Hintenberger) エワルド (H. Ewald) ニーヤ (A.O. Nier) などによ



第6図

高真空静作用質量分析計 (Nier 1959) の配置図
 宇宙線起源希ガス同位体など極微量ガス研究用分析計
 T.P.: テブラーポンプ S: 希ガス標準資料のガス溜
 M: 水銀カット V: 標準体積試料ガス溜 R: 試料ガス溜 L: 希ガス標準資料を用いて動作動(dynamic operation) 測定を行なうための分子流リーク F: 希ガス抽出用電熱炉 G: 希ガス精製用チタニウムスポンジゲッター P: ビラニ真空計 I.G.: 電離真空計 C.T.: 活性炭冷却用トラップ



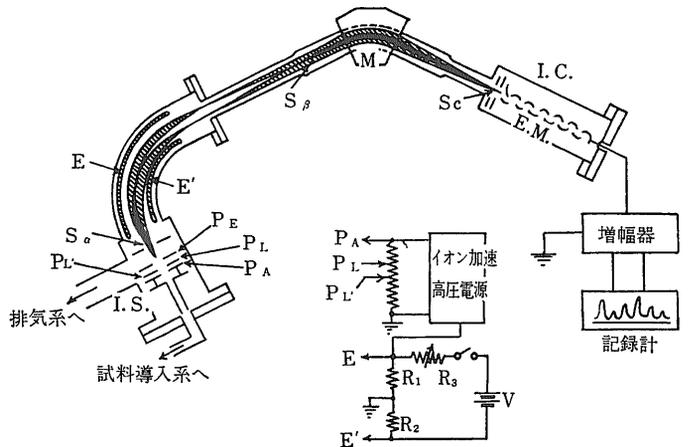
第7図
 極微量希ガスの測定用の Hintenberger (190) の方向収束質量分析計の配置図

R.P.: 油回転ポンプ V: 金属バルブ B: 真空ダマ M.P.: 高速排気用ルートポンプ G: 真空計 E.V.: 電磁バルブ T: 液体窒素トラップ D.P.: 水銀拡散ポンプ I.G.: 電流真空計 M.V.: 静作用主バルブ A: チタニウムゲッター (またはパラジウムスポンジ) F: ファラディ箱 (カップ) E.M.: 二次電子増倍管

第8図

二重収束質量分析計の配置図

I.S.: 電子衝撃形イオン源 PA: イオン加速電圧 PL, PL': ハーフプレートと兼ねたレンズ電極 PE: イオン源出射電極 Sa: 静電場に入射するイオンビームの開き角を絞るコリメータスリット (α' -slit) S β : 磁場に入射するイオンビームの開き角を絞るためのスリット (energy slit) (β -slit) E, E': 静電場の電極 M: 一様磁場



って 二重収束質量分析計として作られ 原子質量の精密測定が引続き行なわれている。

一方 デンプスターの方向収束質量分析計は 一樣磁場によるイオンの方向収束を利用し イオン電流の検出に電子管方式を採用して 同位体比測定のみならず イオン量の比較決定を必要にする研究分野に発展している。

ニーヤは 偏向角180° (デンプスター型) の方向収束型では分解能向上のために磁場の中心軌道半径を大きくすることの不便さから 1940年に偏向角 60° の一樣扇形磁場によるイオンの方向収束を利用した 60° 対称型の単収束質量分析計 (ニーヤ型) を完成した。これは イオン加熱電源および励磁電源の各回路の交流化 イオン検出を直流増幅器をつかう 電子衝撃形イオン源と複式イオンコレクター (dual ion collector) を用いて直読可能にする などの特長がある。

質量分析他の1つの貢献は 有機化合物の定性や定量分析であるが 問題が外れるので省略する。

最近では ターゲット照射による原子核反応の生成物気体同位体 ウラニウムトリウム鉱物中の原子核反応によって生成した希ガス同位体 隕石中の宇宙線起源希ガス同位体などの極微量気体試料の質量分析を目的とする分析計の開発が進んでいる。

このほか 非偏向形装置の飛行時間形質量分析計 (Time-Of-Flight Mass Spectrometer) Mass Synchro-meter 高周波共振形質量分析計 (Radio-frequency Mass Spectrometer) 四重極共振形質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer) などの分析計が それぞれ目的をもって開発されている。質量分析計の大きな貢献の一つに 同位体希釈法 (isotope dilution method) による極微量元素の定量がある。詳しくは後にまた述べる。

また 微量ないしは極微量の固体試料の同位体測定に必要なイオン源 炉 (またはフィラメント) —電子衝撃併用形および表面電離形イオン源 「炉—表面電離併用形イオン源」の開発および改良が 1918年のデンプスターから近年 たとえばベツケイ (H.D. Beckey) らによって行なわれている。また二次電子増倍方式による高感度のイオン検出器の開発が アレン (J.S. Allen) ニーヤらによってなされている。さらに気体試料の同位体比の微小変化測定に必要な二重試料導入系 (double inlet system) が マツキニ (C.R. McKinney) らによって開発された。

次に地質年令決定と質量分析計との関係に触れておこ 前述のような方向収束質量分析計の開発と改良によつ

第3表a 単 収 束 質 量 分 析 計*

形 名	製 作 会 社	磁場偏向角	磁場の中心軌道半径	走査方式	分 解 能	おもな用途	備 考
RMU-6D (SF)	日立製作所	90°	200mm	磁 気 的	定量分析 同位体比測定: 常用 200 (m/e 700まで測定可能) 有機化合物の構造解析: $m/\Delta m$ として2000以上	定量分析 同位体比測定 有機化合物の構造解析	二次電子増倍管 表面電離イオン源 同位体比直読装置 二重収束用電場試料の直接導入装置 高速度走査装置 マスマーカーなどが装着可能
RMS-3B	"	60°	100 "	"	常用 100(m/e 300まで測定可能)	定量分析および同位体比測定	二次電子増倍管 表面電離イオン源 などが装着可能
RMI-2B	"	60°	150 "	固定もしくは磁気的	同位体比直読: 50 走査: 150	同位体比測定	"
RMD-3B	"	60°	50 "	電 気 的	> 4	重水素濃度測定	重水分解装置が付属
MS-520	三菱電機	169°42' (こう配磁場)	200 "	"	350	定量分析および同位体比測定	二次電子増倍管 表面電離イオン源などが装着可能
MS 2	Associated Electrical Industries (英)	90°	6 in	磁 気 的	常用 300(m/e 450まで測定可能)	"	"
MS2-H	"	90°	6 "	"	$m/\Delta m$ として2000以上	有機化合物の構造解析	表面電離イオン源 二重試料導入装置などが装着可能
MS 4	"	180°	2 "	"	50	臨床を含めて医学用	試料の連続および迅速導入装置が付属
CH 4	Atlas-Werke A.G. (西独)	60°	200mm	"	常用 300 (スリットを絞れば 600)	定量分析および同位体比測定	二次電子増倍管 表面電離イオン源 二重試料導入装置などが装着可能
21-103C	Consolidated Electrodynamic Corporation (米)	180°	5 in	電 気 的	常用 350(m/e 700まで測定可能)	"	液体および固体の試料導入装置が装着可能
21-201	"	60°	6 "	固定もしくは電氣的	同位体比直読: 70	同位体比測定	表面電離イオン源が装着可能
12-90-G	Nuclide Corporation (米)	90°	12 "	磁 気 的	$m/\Delta m$ として2000以上	有機化合物の構造解析および汎用	炉形イオン源 表面電離イオン源 Fox形イオン源 二重試料導入装置 二重収束用電場などが装着可能
6-60-G3	"	60°	6 "	"	常用 300 (最高500)	"	"

* 他に日本電気から真空装置 (真空管を含む) の残留気体分析用の小形質量分析計が また柳本製作所から定量分析用の小形質量分析計が それぞれ市販されている (国内・外アルファベット順) 第3表は実験化学講座・統14 (1966) による

第3表b 二重収束質量分析装置

形名	製作会社	電場偏向角	電場の中心軌道半径	磁場偏向角	磁場の中心軌道半径	分解能	おもな用途	備考
RMU-6D (DF)	日立製作所	45°	250mm	90°	200mm	二重線の $m/\Delta m$ として 10 000 (ピークすその重なり15%)	有機化合物の構造解析	表面電離形イオン源 試料の直接導入装置 二重試料導入装置 同位体比直読装置 マスマーカー ピークマッチングによる質量測定装置などが装着可能
MS-115	三菱電機	31°50'	150 "	90°	最大の軌道半径 150 "	1 000	微量固体不純物の分析	検出は写真乾板 表面電離イオン源が装着可能
JMS-01	日本電子	30°	200 "	90°	315 "	約5 000	微量固体不純物の分析	JMS-01S形は JMS-01形と同一配置で電子衝撃形イオン源を装着し有機化合物の構造解析に使用される
MS 7	Associated Electrical Industries (英)	31°50'	15 in	90°	最大軌道の半径 8.5 in	5 000 以上	"	表面電離形イオン源が装着可能
MS 8	"	90°	7.5 "	90°	6 "	二重線の $m/\Delta m$ として 10 000 (ピークすその重なり10%)	有機化合物の構造解析	表面電離形イオン源 試料の直接導入装置 質量測定装置などが装着可能
MS 9	"	90°	15 "	90°	12 "	二重線の $m/\Delta m$ として 25 000 (ピークすその重なり10%)	"	表面電離形イオン源 試料の直接導入装置 高速度走査装置 ピークマッチングによる質量測定装置などが装着可能
SMI F/H	Atlas-Werke A.G. (西独)	31°50'	194mm	90°	P:最大の軌道半径 240mm H: 194 "	F: 5000 H: 二重線の $m/\Delta m$ として 20 000 以上	F: 微量固体不純物の分析 H: 有機化合物の構造解析	電界電離形イオン源 Fox形イオン源 ピークマッチングによる質量測定装置などが装着可能
21-110B	Consolidated Electrodynamic Corporation (米)	31°50'	25 in	90°	最大の軌道半径 約12 in	二重線の $m/\Delta m$ として 約 10 000 (ピークすその重なり 10%)	微量固体不純物の分析 有機化合物の構造解析	Knudsen cell 形イオン源 表面電離形イオン源 オッシログラフ記録などが装着可能
21-620A	"	トロコイド収束: 焦点位置 $b=1.1$ in				約 100 (m/e 2~4 12~150 が測定可能)	工程管理	連続試料導入系他にバッチ方式の試料導入系 ピーク選択装置などが装着可能
21-130	"	トロコイド収束: 焦点位置 $b=1.1$ in				約 200	簡単な定量分析 ガスクロマトグラフによって分離されたピークの同定	

第3表c 非偏向形質量分析計

形名	製作会社	収束方式	分解能	おもな用途	備考
OG-1	三菱電機	オメガトロン	常用 30	真空装置の残留気体の分析	磁石および発振器を交換することにより m/e 1~500 が測定可能
12(14)-100	Bendix Aviation Corporation (米)	飛行時間形	200	高速化学反応の解析 ガスクロマトグラフにより分離されたピークの同定	表面電離形イオン源 Knudsen cell 形イオン源などが装着可能 技術導入により北辰電機製作所でも製作されている

第3表d 漏れ検知器 (質量分析計方式)

形名	製作会社	磁場偏向角および中心軌道半径	検出可能な最小漏れ量 $\text{latm} \cdot \text{cm}^3/\text{sec}$	検出に使用する気体	おもな用途	備考
MDL-021	日立製作所	180°, 15mm	5×10^{-10}	ヘリウム	真空装置 高圧装置などの漏れ検知	$5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-9} \text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{sec}$ を測定可能 (10段切換)
MS-803S	三菱電機	180°, 30 "	5×10^{-10}	"	"	$5 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{sec}$ を測定可能 (5段切換)
MS-805	"	180°, 50 "	1×10^{-10}	"	"	$1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{sec}$ を測定可能 (5段切換)
MSC	島津製作所	180°	6×10^{-10}	"	"	分圧感度 1 ppm
Atlas Gas Detector	Atlas-Werke A.G. (西独)	180°	5×10^{-11}	ヘリウム アルゴン 水素など	漏れ検知および簡単なガス分析	測定範囲: m/e 2~23 4~46 8~92
24-120B	Consolidated Electrodynamic Corporation (米)	180°, 10mm	5×10^{-11}	ヘリウム	真空装置 高圧装置などの漏れ検知	種々の試料プローブ アダプターなどが装着可能

て 1930年以降のその問題への貢献は大である。前に述べたことと重複するようであるが もう一度記すと U-Th-Pb 法による地質年令決定の可能性はすでに 1928 年にアストン (Aston) によって予言されていたが ニーヤ (Nier) は 1938年に地質時代の異なる種々のウラン鉱物について鉛の同位体存在比が異なることを発見した。ついで 1941年にウラン鉱物およびトリウム鉱物について U-Pb 法および Th-Pb 法による地質年令決定を行ない U-Th-Pb 法による地質年令決定の基礎が確立された。また 1937年にハーン (O. Hahn) らによって Rb⁸⁷のβ壊変による放射性起源 Sr⁸⁷の生成が発見され 同年にマツタウ (J. Mattauch) によって地質年代の古い鉱物から抽出されたストロンチウムの同位体存在比の測定が行なわれた。その後 1946~1948年にエクルンド (S. Eklund) やハクスエル (O. Haxel) らによって Rb⁸⁷のβ壊変の半減期測定がなされて Rb⁸⁷-Sr⁸⁷法の基礎が確立された。さらに 1948 にアルドリッチとニーヤ (L.T. Aldrich & A.O. Nier) はカリウム鉱物について K⁴⁰の K 殻電子捕獲による放射性起源 Ar⁴⁰の測定を行なって K⁴⁰-Ar⁴⁰法による地質年令決定の可能性を示し その後のスミットとゲントナ (F. Smits & W. Gentner 1950)の研究とあわせて K⁴⁰-Ar⁴⁰法による地質年令決定の基礎が確立された。なお質量分析計の市販品のおもなものの例を第 3 表 a b c および d に示した。各製作会社によって分解能の定義が多少ことなる。研究者の要求によって新しい分析計も開発されている。

4. 同位体地質学に関係した学会 質量分析

海外では まずアメリカでは A. S. T. M. Committee El 4 により毎年国際学会が開催されている。イギリスでは Institute of Petroleum が中心となって アメリカの A.S.T.M. Committee El 4 やヨーロッパの研究団体との共催によって 3年間隔でイギリスおよびヨーロッパ各地で国際学会が開かれている。フランスには G.A.M.S. という質量分析の研究団体がある。西ドイツにも研究団体が結成されている。

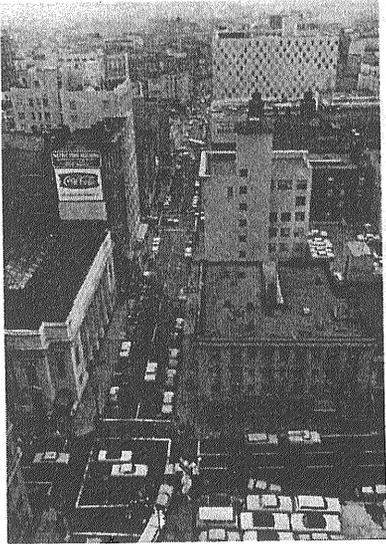
日本では質量分析の普及と発展を目的として 1949年に質量分析懇談会が結成された。これが 1953年に質量分析研究会となり 1963年以後 質量分析学会として発足し現在会員約 500 名である。会誌 質量分析 (Mass Spectroscopy) が年 4 回刊行されており 年会 シンポジウム ゼミナール 関東・関西の両地区における談話会などの活動が行なわれている。この学会の会員は質量分析 地質年令測定 地質学 化学 物理学などの広い分野の研究者から構成されている。

学会など

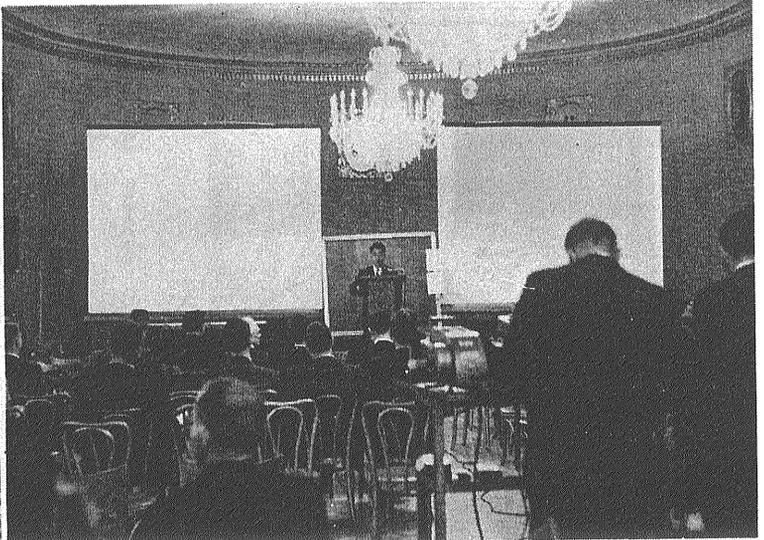
アメリカでは The Geological Society of America (G.S.A.) The American Geophysical Union (A.G.U.) などが中心になっている。それぞれ内容は多岐にわたっているが たとえば 1966年11月サンフランシスコで開かれた G. S. A. 年会 (79 th) では 最近日本でも行なわれているように The Paleontological Society of America (58th) The Mineralogical Society of America (47th) Society of Economic Geologists (47th) Geochemical Society (47th) および National Association of Geology Teachers (7 th) との連合学会形式で行なわれた。これでも解るように 地質学は広い対象におよび およそ 470 の研究発表があり その中約 10% の 50 の同位体地質学に関する発表があった。その 50 のなかで 軽い元素の同位体 年令測定 トレーサー (岩石成因などのための) としての同位体研究の割合はおよそ 1 : 3 : 1 であって 年令測定の研究が多い。

ごく最近 (1967年10月) 開かれた 日本地質学会 鉱山地質学会 鉱物学会 岩石鉱物鉱床学会 粘土学会の連合学術大会 (名古屋) では 討論会を含めて 348 の研究発表があった。その中で 広い意味の同位体地質学の範ちゅうに入る発表は 10 あり 全体の 3% に満たない。またその内容は 軽い元素の同位体 年令測定 トレーサーとしての同位体 (重い元素の同位体) がそれぞれ 0 : 9 : 1 という現状である。その学会に引続いて行なわれた日本化学会・地球化学会共催の地球化学 討論会 (名古屋) においては 課題討論を含めて 95 の研究発表があり 広い意味の同位体地球化学は 21 におよぶ。その内訳は軽い元素の同位体 「年令測定 トレーサー研究がそれぞれ」 10 : 2 : 9 である。トレーサーのなかで厳密な同位体測定によるものは 3 編である。こうしてみると 地球化学討論会では年令測定の発表が少なく 地質学会関係でそれが多いのも特長である。日本の地球化学会には もちろん地質関係の研究者も多数加入しているのであるが 地質年令測定の対象が岩石類であるためか あるいは日本の地球化学会の主流が化学者であるためか 地質学会関係との間に大きなギャップが感じられる。

同位体地球化学という立場で考えてみると 同位体を用いた研究では 重い元素の同位体測定は分析機器の高度で精密な機能が要求されるので 軽い元素の同位体測定の方が急速に進歩すること 軽い元素の同位体は 生物地球化学あるいは水の地球化学などにおいて有効であること つまり同位体効果 変動が大きいことで有効な手段となっていることなどのために 地球化学分野での太い流れとなっているということであろう。



1966年11月サンフランシスコで開かれた G.S.A. 年会のセンターは向うの白い建物 Hilton Hotel 発表は数個所の会場に分散して行なわれた これはその1つの会場からの展望 向うの方へ下り坂になっている



G.S.A. での講演会場風景
演者は在カナダの佐々木昭氏 スクリーンを2面において自由に映写できる
右手前はスライドプロジェクターを操作する人
(Geochemistry II Isotope Geology のセクションにて)

一方地質学会関係では軽い元素の同位体の C^{13}/C^{12} O^{18}/O^{16} あるいは S^{32}/S^{34} などによる岩石 鉱物の生成条件の研究も発表されるようになってきているが やはり地質年令測定が急がれているように感じられる。上述の2つの分野の流れは当然な現象ではある。しかし今後測定技術や分析技術の進歩と各研究機関での機器の設置とによって 重い元素の同位体地球化学・地質学の発展も促進されるであろうし また望まれる。

地質絶対年代決定懇談会 (Research Group of Radiometric Age Determination) というものが発足し その第1回の会合が1962年2月6日(火)地質調査所で開かれ 懇談会の必要性について 海外の年代測定について国内での現状についてなどの発表が行なわれた。回を重ねて 第4回懇談会(東北大)では 質量分析学会の地質年代決定部会に発展した。さらに1964年同学会の同位体比部会と統合して 現在 同位体比部会となった。

また夏期研究会なども開かれて活発な活動が続いている。そのほかいくつかの学会・会合があつて 年代測定の大きな流れがあるのに対して 同位体地質学・岩石学・地球化学の動きとして 1968年4月 日本地質学会75周年記念総会の一つに 討論会形式で「同位体岩石学・地球化学」というものがもたれることになっている。日本でもこの部門の具体的な研究がよいよはじまった。

海外の諸学会のほかに 第一回国際地質年代学委員会が1965年5月フランスのナンシーで開かれ また1967年7月にはカナダで先カンブリア紀の編年に関するシンポジウムがもたれ 地質学的に盲点であった重要なこの時代にたいして年令測定によるメスが加えられた。年令測定だけでなく同位体地質学・地球化学にもこうした会合がもたれるようになることが望まれる。

(質量分析計に関する図は 実験化学講座・続14 (1966) による)

(つづく) (筆者は技術部地球化学課)

(63頁からつづく)

参 考 資 料

- 1) Annual report on the Territory of Norfolk Island for the period 1st July 1964 to 30th June 1965, Department of Territouie, Canberra, Commonwealth of Australia
- 2) The Territory of Norfolk Island, March 1965 (mineographed)
- 3) Norfolk Island Tonrist Bureau, mineograyhed information issued by.
- 4) Interesting facts on Norfolk Island, QANTAS, 1966
- 5) Territory of Norfolk Island, (Map of), compiled and drawn for Department of Territoues by Division of National Mapping, Department of National Develop-

ment, Canberra, Australia, 1959

- 6) Rockfalls at Cascade Jetty, Norfolk Island, by Noakes, L. C., No. 92, 1957, Records of Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra, Australia
- 7) Pitcairn Island は新潮文庫白石佑光氏訳 “バウンティ号の反乱” によるとピトケアン島とされ バウンティ号の乗組員9名がタヒチ島民の男6名 女10名とともに1790年この島にすみつき 1808年アメリカのオットセイ漁船によって生存乗組員1名とポリネシア婦人11人 こども21人残っているのが発見された。したがって本文のピトケアン島の島民というのは これらの人々およびその子孫をいうことになろう