

特集「地球外物質の分析」

小惑星からのサンプルを手にする前に: Thermal Ionization Mass Spectrometry の現状

三澤啓司¹

1. はじめに、あるいは熱が冷めないうちに

1996年8月、NASAは「火星起源隕石ALH84001から生命の痕跡を発見」という異例の会見をおこなった。追試のためのNASAへの試料リクエストや予算申請は、予想もつかない数になり、Science誌の論文の真偽は別として、火星起源隕石の研究成果が次々と論文になって公表されている。この発表がマスコミに大きく取り上げられたことにより、惑星探査や南極隕石に対する一般の人々の関心がひととき高まったことは喜ばしいことである。その興奮が続く中、1997年7月にはMars Pathfinderからのlanderが火星に降り立った。Mars Pathfinder Web Site上ではlanderカメラがとらえた太古の洪水の面影を残した地形の映像が公開され、Sojourner (rover)はlanderの周囲を走り回り、Alpha Proton X-ray Spectrometerによる岩石の分析値が数多く提供された。Mars Pathfinderに続いて打ち上げられたMars Global Surveyorは、現在、探査のためのマッピングをおこなっている。また、フランスがNASAにAriane-5ロケットを提供して、2005年の火星のサンプルリターンに共同参加するという話もでてきている。このような惑星探査計画は、決して海外だけの話ではない。宇宙科学研究所が推し進めているMUSES-Cミッションでは、小惑星から世界初のサンプルがもたらされる予定で、新しい世紀には我々が惑星探査に直接参加するところまで

ているのである。

サンプルリターンの試料を手にするということは、漠然と小惑星帯(あるいは、月や火星)から飛来した隕石ではなく、素性のわかっている、つまり由緒正しい小惑星(衛星、惑星)表層の岩石そのものの分析が可能である、ということである。その先駆けは、1960年代後半から70年代はじめまで続いたApolloおよびLunaミッションと、質量分析計などを搭載して火星大気の組成分析や生命の有無を探査したVikingミッションである。月の試料を用いた惑星物質研究が多大な成果を上げ、太陽系に対する我々の理解が深まったことは本稿で改めて触れる必要もないと思われる。現在でもいくつかのグループが、月試料を使って精力的に研究を続けていることを忘れてはならない。これらの研究の蓄積があったからこそ、南極大陸の氷床やオーストラリアの原野、リビアの砂漠から発見された隕石が月起源であることが容易に識別されたことを付記しておく。

2006年にはMUSES-Cミッションにより、小惑星の表層からの岩石試料を分析することが実現しそうである。サンプルの受け入れと分析については、我々にとって未経験であるために、技術の向上や設備の拡充、体制の整備を充分早い時期からおこなっていくべきである。もし、地球外物質が持ち帰られた場合、どのような分析が可能か、現時点で日本の分析ラボがどのような問題を抱えているのか、我々はどこまで分析レベルをあげなければ

¹神戸大学理学部

ならないのか、等々を一度考えてみることも重要である。

2. もっと試料を、あるいは実験上での制約

打ち上げロケットのpayloadが増せば、サンプルリターン出来る試料重量も増えてくると思われる。MUSES-Cの場合、ミッションが成功して試料を地球に持ち帰ることが出来れば、分析に使用出来る総重量は10gramのオーダーであると考えられる。国立極地研究所が中心となってすすめている南極産月起源隕石、火星起源隕石のコンソーティアム研究では、総重量が10gram以下の場合においても、1~2gram用いて現段階で出来るすべての研究をおこなっている。このような状況は、NASAのMeteorite Working Groupにおいても基本的には変わらない。したがって、どのような惑星物質を分析する場合にも、量的な厳しい制約があることは逃れられない現実である。始源的な隕石中にはnano-diamond, SiC, graphiteなどのpre-solar grainがppmオーダーで含まれていることから、サンプルリターンされた試料の中に含まれるpre-solar grainについては、大変興味深いところである。しかし、総重量が10gram以下の場合、酸により大部分の珪酸塩鉱物を溶かしてpre-solar grainを分離するといったことは、もちろん出来ない。少量の試料の化学分析には、様々なそして特有の困難がともなうことから、今後コンソーティアム研究などを通して十分な経験と実績を積んでおく必要がある。

2.1 汚染、あるいは低いブランク

試料が少量であるということは、種々の汚染が分析結果に大きく影響することを意味している。試料採取時には多少の汚染は避けられないが、それがどの程度におよぶのかという点が問題になる。ミ

ッションの性格上、汚染を下げることを重視して機器の設計を何度も変更していくことは難しく、ある段階でフィックスしなくてはならないものである。したがって、サンプリング方法やサンプラーの規格が決まったならば、どのような汚染が考えられるのかを分析する側が把握しておかなくてはならない。MUSES-Cでは、サンプル採集時にB, KNO₃, SiO₂, (C₁₇H₁₅COO)₂Pbなどを原料とする火薬を使用する予定である。これらがサンプル採取時にどの程度の汚染源となるのか、副成分および微量元素分析に与える影響をあらかじめ評価しておく必要がある。

試料採取後の汚染は、地上に持ち帰ってからの保管と分析のためのハンドリングの際にもたらされる。試料の初期分析および保管の体制づくりについては、各分野からの要望を充分考慮して検討がなされるべきであるので、本稿では触れない。実際に試料処理用に使う器具のブランクも、あらかじめ検討しておく必要がある。たとえば、材質とブランクを考慮した上で、たがねやハンマー、ピンセットなどを選定しなくてはならない。Apolloミッションの際には、ステンレススチール器具のPb含有量と同位体組成が事前に測定されていたという。

扱う試料が少量という制約のなかで、化学分析に関して言えば、各研究室は今後さらに対象とする元素のブランクレベルを下げる努力をしなくてはならない。また、その低いブランクレベルは、再現性があるものでなくてはならない。そのためには、クリーンルームを設置し、エアーシャワー、専用のクリーンベンチ等を導入することが望ましい。一般にクリーンルームでは、HEPA (high-efficiency particulate air) フィルターを通した空気を流入させ、クラス1000~10000の清浄度を実現している(0.3 μm以上の粒子がcubic foot単位内に何個あるか、つまりクラス100では、単位容積あたり粒子は100個の

清浄度ということ). クリーンルーム内にさらにクリーンベンチを設置すれば, 比較的容易に作業領域をクラス100以下の清浄度に保つことが可能である. 隕石を研究対象とした無機化学の実験室では, 器具の洗浄や目的元素の化学分離にHF, HCl, HNO₃などの無機酸を使用する. 試薬はドラフトベンチやクリーンベンチ内で取り扱い, 実験機器に酸のfumeが直接曝されないように努めている. 酸のfumeによる実験台や棚などの金属部分の腐食は, たとえステンレススチールであっても避けられないことから, クリーンルーム内を酸を使用する領域と使用しない領域にわけることが出来れば理想的である. しかし, 実験室が狭隘な状況は, ほとんどの大学の研究室で変わらないと思われる. エアコンディショナーが設置されていた場合でも, 梅雨時などに除湿が追いつかなくなり室内が結露することがある. 一方, 冬季には湿度が下がって, 静電気が起きやすくなる. 特にテフロン容器を使用して粉末試料や試薬を取り扱う時には, 静電気による思いがけない試料のフライアウトに注意しなければならない.

化学分離に用いる試薬は, 研究室において精製しなくてはならない[1-3]. いわゆるbottle to bottleと呼ばれる, ジョイントした2本のテフロンボトルによる酸の精製が簡便である. 一般にHCl, HBrは, 高純度ガスを蒸留水にバブリングさせることによって, アルカリやアルカリ土類金属元素をかなり除くことが出来る. しかしこの方法では, Pbのブランクがまだ充分にさがらないことから, 非沸騰型蒸留装置を用いてさらに精製する. 高純度試薬は, テフロンボトルに入れ冷蔵庫で保存するが, 時間の経過とともにPFA(perfluoroalkoxy)ボトル容器からもPbが溶出してくるという. したがって大量に酸を精製してストックしておくのではなく, ブランクレベルをモニターしつつ, 必要な量を精製するべきである.

汚染が最も問題となる元素のひとつ, Pbの化学分離および質量分析について考えてみる. 試料の分解から質量分析までの全行程を通して, Pbブランクを低く押さえる努力をしなければならない. 器具の洗浄や蒸留水をつくるための水は, Millipore Milli-Q Systemなどによって精製している. 実験室に供給される上水道の水質に大きく左右されるが, 建物の配管が古く鉄錆が混ざる水の場合, フィルターを何本も入れ頻繁に交換する必要がある. ほとんどの研究室ではMilli-Q Water (比抵抗18M Ω cm)をそのまま化学分析に使っているが, さらに石英製非沸騰型蒸留装置を用いて1回蒸留することによって, 純水のブランクは 0.05×10^{-12} g Pb/g以下となる. 実験室内のブランクがコントロールされていない場合は, 蒸留をおこなうというステップを増やすことによって, 逆にブランクを高くしてしまう. 試薬のブランクを測定する場合, ブランク試料を準備している間に試薬以外のブランクが混入するおそれがあるので細心の注意を払わなくてはならない. 試料は, ガラスあるいはテフロン製の容器にHEPAフィルターを通した窒素ガスを流しながらホットプレートと赤外線ランプを用いて乾かしている[4]. 岩石試料は, HFとHNO₃あるいはHBrによってPFAバイアル(Savillex)を用いて分解している. また, バイアルの使用は1回だけに限っている. ETFE (ethylene tetrafluoro ethylene)容器は, 表面に微細な空孔が数多くあるためにブランクが高くなる. 試料中のPbは, 陰イオン交換樹脂により他のマトリクス元素と化学分離している. 試薬と比較した場合, イオン交換樹脂からのブランクの寄与はきわめて大きい[5]. 陰イオン交換樹脂を少なくとも2-3ヶ月間7M HNO₃に浸すことによって樹脂中のPbを除去することが出来る. Gopel et al. [6]は, 全化学操作を通したPbのブランクが $6-20 \times 10^{-12}$ gramであると報告している. このような低ブランクを維持出来るということは, 研究室のレベ

ルの高さの証明でもある。化学分離をおえた試料は、クリーンベンチ内でReシングルフィラメントに H_3PO_4 +silicic acidとともに塗布される。ローディングブランクは、 1×10^{-12} gram Pb程度に抑えられる。

2.2 スパイク、あるいは放射性物質

同位体希釈質量分析では、人工的に濃縮したスパイクを天然の試料に加え、混合物の同位体組成から試料中の目的元素の原子数、つまり元素含有量を決めている。そのためには、対象とする元素ごとにスパイクを調整する必要がある。天然の存在量が少ない同位体、たとえば ^{84}Sr 、 ^{150}Nd を高濃縮したスパイク(99%以上)を使えば、あるいは放射性 ^{205}Pb スパイクを用いれば、定量分析と同位体組成分析を同時におこなうことが可能である。この手法には、試料溶液を定量用と同位体組成用に分割しなくてよい、同位体組成分析に用いる試料の量が増える、測定時間の節約が出来るといった利点がある。放射性同位体をスパイクに使う場合には、RI実験施設内で作業しなくてはならない。また、核物質の原材料となる元素U、Thの取り扱いに関しては、国際条約で厳しく規制されていることから、U、Thおよびそのスパイクを実験室レベルで取り扱う場合であっても、監督省庁の許認可が必要となってくる。

2.3 イオン化効率、あるいは黒魔術

最近各研究室に導入されている分析計は、少ない量の試料を精度よく測定するためにFaraday multi-collector, Secondary Electron Multiplier(あるいはDaly検出器)を用いてイオンを計測している。TIMSで問題になるのは、フィラメント上でのイオン化効率である。微小試料のMg同位体分析により、初期太陽系における消滅核種 ^{26}Al の存在をあきらかにしたTyphoon Leeは、学位論文の中で"Pray and

hope this "black magic" produces a stable Mg ion beam"と述べている。当時Mg同位体測定では、試料の少なくとも1/3が失敗に終わっていたことを考えると、このように言いたくなることも理解出来る。イオン化ポテンシャルが高い元素では、生成されるイオンの数が少なく、したがって得られるシグナルも弱い。イオン化ポテンシャルの低い元素は、フィラメントを加熱していくと容易にイオン化するが、同時に試料の蒸発も著しい。このような元素の場合、測定中に極めて大きな同位体分別を生ずる。リファレンスとなる適当な同位体のペアがなく、同位体分別を規格化によって補正出来ない元素、たとえばRb、Pbでは、標準試料の分析値と推奨値とを比較して、測定中の同位体分別の程度を見積もっている。Pbの測定は H_3PO_4 -silica gel法が適用されてから安定したイオンシグナルを容易に得られるようになった[7]。Gerstenberger & Haase [8]は、 SiCl_4 を加水分解したsilicic acidと H_3PO_4 の混合溶液によりPb標準試料で安定したシグナルを得ている。最近、Pbの同位体分析で、試料を H_3PO_4 -silica gelと一緒に塗布した後、さらにフィラメント温度を上げてガラス化させることによってきわめて安定したシグナルを長時間保持出来る方法が開発されている[9]。実際に化学分離をおこなった試料には、Fe、Tl、Biなどのマトリクス元素が僅かながら含まれ、Pbのイオン化が阻害されることがある。また、イオン交換樹脂が試料中に混入した場合、低いフィラメント温度では炭化水素のゴーストピークが検出されるといった問題が起こる。したがって、Pbのシグナルは低温においても測定に十分な強度が得られるが、炭化水素に由来するゴーストピークやTl、Biの影響を最小にするために、フィラメント温度は少なくとも1225℃以上まであげるべきである。

惑星間塵や月試料の分析で微量量($< 1 \sim 10 \times 10^{-9}$ gram)のSr同位体分析がおこなわれている。Sr同位

体分析では、酸化させたTaフィラメント+ H_3PO_4 試料溶液、あるいはWフィラメントにTa oxide solution+ H_3PO_4 試料溶液といった組み合わせにより安定したシグナルを得ている[10, 11]. Rb-Srアイソクロン年代の精度は、しばしば横軸 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ の精度(つまり低Rb試料の質量分別効果およびブランク)により大きく左右されることに留意しなくてはならない.

これまでCrおよびFeの同位体測定では、安定したシグナルを得ることがなかなか困難であった. Mg, Pbなどの同位体分析で用いた H_3PO_4 +silica-gelの代わりに、 H_3BO_3 +silica-gelをactivatorとすることにより、高精度の同位体分析が可能になった[12-14]. Wフィラメントに500 ng-1 mgのCrを H_3BO_3 +silica-gelとともにのせ、空気中で酸化させれば、 Cr_2O_3 の緑色のビーズが形成され、安定したシグナルを長時間継続させることが出来る.

Uの同位体測定の場合も、Uをフィラメント上で難揮発性のU酸化物にすることが不可欠である. ^{234}U の存在度がきわめて低いために、質量分別効果の補正は ^{233}U - ^{236}U などのダブルスパイクを用いておこなっている.

低質量ほど質量分別効果の影響が著しいことから、Li, Bといった軽元素では、F, Na, Csなどを添加して分子イオンの形にして測定中の質量分別を軽減している. Ca同位体分析では、ダブルスパイクが用いられている[15]. しかし、同位体異常を検出するための試料に、人工的に濃縮したスパイクをくわえることに抵抗がないわけではない. 質量分析計の原理上、低質量数ではピークの間隔が広くなり、逆に高質量数の分子イオンでは、ピークの間隔が狭くなる. Faraday multi-collectorで対象とする質量領域をカバー出来なくなったり、検出器の厚みよりもピークの間隔が狭くなることがある. そのような場合は、peak jumping modeに切り替えて測定したり、分析計の加速電圧を下げている.

La, Ce, Nd, Gdなどの元素では、M⁺イオンと比較して酸化物 MO^+ のイオン化効率が高く、強いシグナルを得ることが出来る. しかし、イオンソース内でのO同位体組成は必ずしも一定ではないこと(つまりOガスあるいは空気をイオンソース内に導入した場合でもOの質量分別が生ずる. たとえ供給するOの同位体組成が既知であっても、イオン化する領域でのO同位体組成が必ずしもそれと同一ではない)から、複雑に入り組んだ ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O の補正をしなければならない. 地球上の古い岩石に消滅核種 ^{146}Sm の痕跡が娘核種 ^{142}Nd の過剰として認められるかという議論では、シグナルの強度を犠牲にしても同位体測定はすべて Nd^+ としていることから、この問題のデリケートさがわかる. イオンソース内に ^{16}O を濃縮した酸素を導入して、 ^{17}O , ^{18}O の影響を軽減する試みがなされている[16]. $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比を精度よく測定するためには、酸化物イオン($^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+ / ^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$)で測定しない場合においても、 ^{142}Ce は同重体であることから、化学分離によってNdフラクションからCeを完全に除かなければならない. Rehkopet et al. [17]は、 NaBrO_3 を用いて Ce^{4+} を Ce^{3+} に酸化させて、3価の他の希土類元素(La, Pr, Nd, Sm)との分離を試みている. Ndの質量分別効果の補正は、 $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0.7219$ (あるいは、 $^{146}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}=0.636151$)といった放射壊変の寄与のない安定核種の比を用いて規格化している. 同位体年代学に関わってきた研究室の歴史と伝統のために、いまだにどちらを規格化する値にするのかは統一されていない. Cal Techグループの好む $^{146}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}=0.636151$ は、消滅核種 ^{146}Sm の娘核種 ^{142}Nd を議論するときには使うことが出来ない.

^{87}Rb の壊変定数は、1977年以降、Steiger & Jäer [18]のコンパイルした値 $\lambda(^{87}\text{Rb})=1.42 \times 10^{-11} \text{ y}^{-1}$ が使われてきた. 同一の試料についてより精度の高いPb-Pb年代と比較した場合、 $\lambda(^{87}\text{Rb})=1.402 \times 10^{-11} \text{ y}^{-1}$ としたほうが、計算された年代に差がないとされ

ている。分析計のエレクトロニクス化, Faraday multi-collectorの使用, コンピューターコントロールなどにより, 同位体分析の精度が飛躍的に向上してきた。そこで現在では, 分析精度に見合った半減期の精度や同位体分別補正の規格化の値が必要となってきた。たとえば, Srの規格値 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は0.1194と有効数字が4桁しかない。

Pbの質量分別効果を見積もるために, 標準試料としてNIST (National Institute of Standards and Technology)のCommon lead (SRM 981)およびEqual-Atom lead (SRM 982)が測定されている。これまでは, National Bureau of Standardsの分析値[19](精度300-600ppm)が推奨値とされてきたが, 質量分析計の性能の向上にともない, この値では不十分になってきた。Todt et al. [20]は, $^{202}, ^{205}\text{Pb}$ ダブルスパイクを用いて測定中の質量分別効果を補正し, SRM 981, 982の同位体組成を標準偏差70-150ppmの精度で求めた。今後, 各研究室のPb同位体分析値は, この値で規格化されるものと思われる。

最近ではIMS (Ion microprobe Mass Spectrometry) による局所領域の分析が主流となってきたが, Esat et al. [21]は, ボート型のReフィラメントにsilica-gelと H_3PO_4 とともに10 μm サイズの惑星間塵をのせ, 化学分離することなしにMg同位体組成を分析した。また, Papanastassiou & Brigham [22]は, FUN (Fractionation and Unknown Nuclear) 異常をもつCAIs (Ca, Al-rich inclusions)を探すために, まずMg同位体組成を化学分離することなしにdirect-loading mass spectrometryにより測定した。もしMg同位体に10‰/amuをこえる大きな質量分別効果があれば, Ca, Ti, Crなどの元素についても同位体異常をもつ特異なCAIsであることが期待されるためである。1970年代後半からのCAIsの同位体異常に関する研究をここですべてをあげることは出来ないが, Mg [23], Ca [24, 25], Ti [26-29], Cr [30-33], Fe [13], Ni [34], Zn [35,36], Sr [37], Ba [38], Nd

[38], Sm [39]については文献をあげておく。

これまでにPositive-TIMSではイオン化が困難であった白金族元素(Os, Re, Ir, Ru, Pt)およびMo, W, Se, Teの同位体組成分析および定量分析は, 負イオンによる表面電離質量分析(Negative-TIMS)によってあらたな転換期を迎えている[40-43]。さらに, Multi-ioncounting N-TIMSによるpre-solar nano-diamondのTe同位体分析から, 太陽系の元素存在度をきめた超新星の起源まで議論されるようになってきている[44]。負イオンを効率よく生成させるために, 試料とともにTh, La, Baなどを塗ってフィラメントの仕事関数を下げている。微量元素の定量あるいはアルカリ土類, 希土類の同位体分析をおこなう研究室では, これらの試薬が汚染源にならないように, 取り扱いには充分留意しなければならない。妨害シグナルの影響がでないフィラメントを選択すること, また定量分析では, スパイクと試料の同位体平衡を達成させることも重要である[45, 46]。

3. 守備範囲, あるいはめざすサイエンス

惑星物質の化学分析や同位体組成分析では, マルチエレメント, マルチアイソトープが目標となる。もちろん, 分析機器にはそれぞれ守備範囲があり, 効率のよい分析と他の手法でのクロスチェックが望ましい。たとえば, IMSは, 局所領域の同位体組成分析, 同位体マッピングには絶大な威力を発揮するが, バルク分析にはむかない。Laser-probeを装着したLP-ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)も局所分析が可能であるが, 空間分解能ではIMSにはおよばない。先に述べたように, TIMSにおいてイオン化が困難であったW, Hf, Ir, Ru, Pt, Pdの同位体分析や定量がICPMSにより可能となったことから, また, MC

(Multi-Collector)-ICPMSの導入により, W-Hf, Lu-Hf系への応用がはじまっている. 試料の全岩定量分析は, 感度が高く多くの元素に関して非破壊分析が可能なINAA (Instrumental Neutron Activation Analysis)が適していると思われる. 本稿では, TIMSの守備範囲について触れていく.

3.1 不均質, あるいは元素合成

太陽系内での元素の同位体組成がどの程度均質であったのかを, 小惑星の試料を用いて検証することは重要である. 希ガスやN, Cの同位体異常の担体はnano-diamond, SiC, graphite, Al_2O_3 などの星間塵であることが1980年代にあきらかにされた. 小惑星と地球に落下した隕石が全く同じ集合体であるという保証はないので, TIMSにより全岩同位体組成分析をおこなう必要がある. 微小領域に同位体の不均質が残されている場合には, 全岩分析にわずかな異常として検出される可能性もある. やはり, μm オーダーの領域での同位体分析は, IMSやLP-ICPMSが威力を発揮する. ここでは, TIMSがカバー出来る領域の最近の成果を振り返ってみる.

コンドリュールのB同位体組成がIMSにより測定され, ^{10}B -rich成分がAllende (CV3), Hedjaz (L3.6), Semarkona (LL3.0)コンドリュールに認められている[47]. B同位体はTIMSにより測定可能であることから, 今後, 微小試料での同位体分析法が確立すれば, 軽元素の同位体異常に関してさらなる知見が得られる.

蒸発や凝縮にともなうMg同位体組成変動は, 主としてCAIsやコンドリュールの溶け残り鉱物にみられる[48, 49]. コンドリュールの前駆物質から星雲の物理化学環境を類推したり, FUN inclusionを探すためにもMg同位体分析は重要と思われる. 揮発性元素であるCdでは, 全岩スケールで同位体分別が報告されている[50]. CAIsのFe近傍の元素で

は, 中性子過剰核 ^{48}Ca , ^{46}Ti , ^{54}Cr , ^{58}Fe , ^{64}Ni , ^{66}Zn の同位体異常とその相関 [22, 51]が議論されている.

地球, 月とコンドライトとエコンドライトでは, $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比に違いがあることが指摘されている. 太陽からの距離が1AUより大きなコンドライト, ユークライト, アングライト隕石では, 地球や月の岩石と比較して $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比が $0.5 \sim 0.7\epsilon$ ($1\epsilon \text{ unit} = 1 \times 10^{-4}$)高く, これは原始太陽系星雲において ^{55}Mn の動径方向の不均質があったためとも解釈されている[52].

Zrの同位体異常に関しては, TIMSとIMSの分析結果がわずかに報告されているだけである. ZrはTiと同様にCAIsに含まれる難揮発性元素であり, 化学的性質(イオン半径, 価数)が似ていることから, 熔融の際にTi/Zrの分別は起こりにくいと考えられている. したがって, ^{96}Zr - ^{96}Ti の過剰に相関があるか否かは, 星の内部でのe-processとr-processのおこる領域をあきらかにする上で重要となる[53, 54].

Murchison隕石から分離したSiCに富んだフラクション, いわゆるstar dustのs-process Sr, Ba, Nd, Sm同位体がTIMSにより測定されている[55-57]. 試料は化学分離することなしにフィラメントにのせられ, 同重体の影響が少なくなるようにフィラメント温度をコントロールして, Daly検出器あるいはSEMによりイオンカウンティングしている. Faraday collectorを用いてイオンを検出する場合は, シグナルが減衰しないようにフィラメントの温度を上げながら測定している. いわゆるpre-solar grainでは, 同位体異常の程度がきわめて大きなため, このような精度のデータであっても十分な議論が可能である.

3.2 集積, 固化, 核形成, あるいはTerminal Cataclysm

TIMSによって惑星物質の年代情報を得ることは, 太陽系始源物質から小惑星までの進化の歴史を考えるうえできわめて重要である. 元素合成から惑星物質の固化までの時間差は消滅核種を, 惑星物質の固化から集積の絶対年代は, 長寿命核種の崩壊をもとにした年代決定法が用いられる. 特に放射性同位体の半減期, 親-娘核種の化学的性質によって得られる年代情報は異なってくる.

対象とする試料が未分化なコンドライト質物質であったならば, 消滅核種 ^{26}Al , ^{53}Mn , ^{41}Ca の痕跡が娘核種である ^{26}Mg , ^{53}Cr , ^{41}K に残されているかを検討する必要がある. 形成時の存在度(たとえば $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$)を求めるためには, 親核種の元素を多く含み娘核種の元素をほとんど含まない鉱物相が重要となる. ^{26}Al - ^{26}Mg ($t_{1/2}=0.7\text{ m.y.}$)系では, CAIs, コンドリュール, 岩片などが対象になるが, 特にAlに富みMgに乏しい鉱物相, アノーサイトの分析が重要になる[58, 59]. 充分な量の試料が得られない場合には, IMSに頼らざるを得ない. エコンドライトの中でも形成年代の古いLEW 86010, Angra dos Reisなどで ^{26}Al - ^{26}Mg 系の分析されているが, ^{26}Al が生き残っていた証拠は報告されていない[60, 61]. 普通コンドライトSemarkona (LL3.0)隕石中に存在する火成岩の組織を示す岩片では, ^{26}Al の存在が確認されている[62]. しかし, これらの岩片が分化した母天体の破片であるのか, あるいはコンドライト隕石母天体上で起きたローカルな溶融物であるかという議論は, 小さな岩片からは容易に結論出来ないのが現状である. ^{41}Ca - ^{41}K ($t_{1/2}=0.13\text{ m.y.}$)系[63]は, 娘核種が揮発性アルカリ金属Kである. このためTIMSでは ^{41}K の過剰を検出するよりも分析中の同位体分別効果の影響が大きくなっていくことから, 同位体分析にはやはりIMSが適していると思われる. ^{53}Mn - ^{53}Cr ($t_{1/2}=3.7\text{ m.y.}$)系はMn/Cr比の

大小によってIMSが有効な場合とTIMSでなければ分析出来ない場合がある. エンスタタイトコンドライト隕石中のZnS, MnS, MgS [64]や太陽系初期に水質変成を受けたコンドライト中のMn-rich phase [65]ではIMSの分析精度であっても十分に議論出来る. しかし, CAIs [12]やコンドリュール[66], エコンドライト[67, 68]ではTIMSの精度が必要となってくる.

エコンドライト質の分化した物質であった場合には, 火成活動がどのくらい継続したのか, これまでに知られているエコンドライトと比較して見る必要がある. 月あるいはユークライトに残されている~40億年前の太陽系の大激変期(Terminal Cataclysm)の記録が認められるのか[69, 70]を検討したい. そのためには, 消滅核種である ^{53}Mn - ^{53}Cr ($t_{1/2}=3.7\text{ m.y.}$)系や ^{146}Sm - ^{142}Nd ($t_{1/2}=103\text{ m.y.}$)系[71-80]が適当であろう. 母天体の核形成とFe/Niの分別時期をあきらかにするためには, ^{59}Fe - ^{59}Ni ($t_{1/2}=1.5\text{ m.y.}$)系[81, 82]に着目したい. 隕鉄あるいは石鉄隕石に似た物質であったならば, ^{53}Mn - ^{53}Cr 系, ^{107}Pd - ^{107}Ag ($t_{1/2}=7\text{ m.y.}$)系[83, 84], ^{182}Hf - ^{182}W ($t_{1/2}=9\text{ m.y.}$)系[85-87]が惑星や微惑星の金属相とシリケイト相の分化のタイミングを決定するうえで重要となってくる. MC-ICPMSによる分析結果が報告されているが, NTIMSによるW [86, 90], Ru, Moの分析精度も高くなってきている.

このほかの消滅核種についても, 化学分離や同位体分析技術を向上させて研究を続けていかなくてはならない. 親核種あるいは娘核種が揮発性元素である場合は, 閉鎖系になった後の擾乱により痕跡がかき消されてしまっている可能性が高い. ^{135}Cs - ^{135}Ba , ^{205}Pb - ^{205}Tl 系では, CAIs中の二次的に生成した鉱物や揮発性元素に富むコンドリュールや岩片などが対象となるであろう. ^{92}Nb - ^{92}Zr ($t_{1/2}=230\text{ m.y.}$)系では, Nb/Zrの著しい分別がみられる試料, たとえばCAIsやNb-rutile [91]などが重要である.

また, Zr同位体分析精度のさらなる向上が望まれる[92]. ^{98}Tc - ^{98}Ru ($t_{1/2}=4.2\text{ m.y.}$), ^{97}Tc - ^{97}Mo ($t_{1/2}=2.6\text{ m.y.}$)系では, 隕鉄あるいは石鉄隕石が対象になると思われるが, この場合も, NTIMSによるMo, Ru同位体測定精度の向上が不可欠である.

従来からおこなわれてきたRb-Sr, Sm-Nd, Lu-Hf [93-96], U-Th-Pb [97], Re-Os [98-102], Pt-Os [103]系においても, 今後さらに精度を向上させて惑星物質の形成年代, 変成年代を求めていかななくてはならない. マルチアイソトープ分析をめざしていることから, 少なくとも消滅核種 ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{146}Sm - ^{142}Nd 系をあわせて分析出来る体制が望まれる.

3.3 Energetic particles, あるいは宇宙線照射

^{41}Ca , ^{26}Al , ^{60}Fe , ^{53}Mn , ^{107}Pd などの消滅核種の存在度から, 太陽系を形成した原始雲中のダストは, 赤色巨星あるいは超新星に由来していると考えられている. 一方, 消滅核種のいくつかは, 活動的な原始太陽からのenergetic particlesの照射による原子核反応によって生成された可能性も否定出来ない[104]. 同一の試料について, いくつかの消滅核種の存在度を求めることによってこの問題が解決されるかもしれない[105].

月表層の玄武岩のように低エネルギー熱中性子の照射によって, 中性子捕獲断面積の大きなSm, Gdの同位体に, %オーダーの過剰が観測されている[106-108]. これまでにオーブライイトとアングジイトのSm, Gd同位体組成からneutron fluenceが求められていたが[72], さらに高精度の測定により, 1×10^{14} neutron/cm²の積算中性子フラックスが検出可能となってきた[109].

4. おわりに, あるいはここからスタート

本稿ではTIMSによる最近の成果を振り返り, 現

状を認識し今後の課題を考えた. 文献にあたってみると, 小惑星からの試料を手にする前に, 我々が克服しなければならない課題が少なくないことをあらためて感じる. ブランクや化学分離の問題, 測定時のイオン化効率や質量分別の問題を解決しながら, まだ取り組んでいない同位体系にも力を注がなくてはならない. Apollo, Allende, Antarctic meteoritesという試料を手にしてめざましい発展を遂げたこの四半世紀の総決算として, 高いレベルのサイエンスが出来る体制を整え, 未知の小惑星からの試料を待ちたい.

参考文献

- [1] Kuehner, E.C., Alvarez, R., Paulsen, P.J., and Murphy, T.J., 1972: Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation. *Anal. Chem.* **44**, 2050-2056.
- [2] Moody, J.R., Wissink, C.E., and Beary, E.S., 1989: Design principles for a large high-efficiency sub-boiling still. *Anal. Chem.* **61**, 823-827.
- [3] Paulsen, P.J., Beary, E.S., Bushee, D.S., and Moody, J.R., 1989: Analysis of ultrapure reagents from a large sub-boiling still made of teflon PFA. *Anal. Chem.* **61**, 827-830.
- [4] Chisholm, W., Rosman, K.J.R., Boutron, C.F., Candelone, J.P., and Hong, S., 1995: Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations. *Anal. Chem. Acta* **311**, 141-151.
- [5] Tera, F., and Wasserburg, G.J., 1975: Precise isotopic analysis of lead in picomole and subpicomole quantities. *Anal. Chem.* **47**, 2214-2220.

- [6] Göpel, C., Manhès, G., and Allègre, C.J., 1994: U-Pb systematics of phosphates from equilibrated ordinary chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 153-171.
- [7] Cameron, A.E., Smith, D.H., and Walker, R.L., 1969: Mass spectrometry of nanogram-size samples of lead. *Anal. Chem.* **41**, 525-527.
- [8] Gerstenberger, H., and Haase, G., 1997: A highly effective emitter substance for mass spectrometric Pb isotope ratio determinations. *Chem. Geol.* **136**, 309-312.
- [9] 能田 成, 1997: 鉛同位体測定におけるシリカゲルのガラス化による高い再現性 Annual Meeting of the Geochemical Society of Japan 17A02.
- [10] Birck, J.L., 1986: Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology. *Chem. Geol.* **56**, 73-83.
- [11] Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1981: Microchrons: The ^{87}Rb - ^{87}Sr dating of microscopic samples. *Proc. Lunar Planet. Sci.* **12B**, 1027-1038.
- [12] Birck, J.L., and Allègre, C.J., 1985: Evidence for the presence of ^{53}Mn in the early solar system. *Geophys. Res. Lett.* **12**, 745-748.
- [13] Völkening, J., and Papanastassiou, D.A., 1989: Iron isotope anomalies. *Astrophys. J.* **347**, L43-L46.
- [14] Dixon, P.R., Perrin, R.E., Rokop, D.J., Maeck, R., Janacký, D.R., and Banar, J.P., 1993: Measurement of iron isotopes (^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , and ^{58}Fe) in submicrogram quantities of iron. *Anal. Chem.* **65**, 2125-2130.
- [15] Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., and Tombrello, T.A., 1978: Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1075-1090.
- [16] Liu, Y.-Z., and Masuda, A., 1997: Substantial relief from isobaric interference by oxygen isotopes in TIMS: Utility of enriched ^{18}O . Annual Meeting of the Geochemical Society of Japan 17A01.
- [17] Rehkoper, M., Gartner, M., Galer, S.J.G., and Goldstein, S.L., 1996: Separation of Ce from other rare-earth elements with application to Sm-Nd and La-Ce chronometry. *Chem. Geol.* **129**, 201-208.
- [18] Steiger, R.H., and Jäger, E., 1977: Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 359-362.
- [19] Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Shields, W.R., and Garner, E.L., 1968: Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom, and radiogenic lead isotopic standards. *J. Research NBS* **72A**, 261-267.
- [20] Todt, W., Cliff, R.A., Hanser, A. and Hofmann, A.W., 1996: Evaluation of a ^{203}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. in *Earth Processes: Reading the Isotopic Code* (Basu, A., and Hart, S.R., Eds.) AGU Geophysical Monograph 95, pp. 429-437.
- [21] Esat, T.M., Brownlee, D.E., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1979: Magnesium isotopic composition of interplanetary dust particles. *Science* **206**, 190-197.
- [22] Papanastassiou, D.A., and Brigham, C.A., 1989: The identification of meteorite inclusions with isotopic anomalies. *Astrophys. J.* **338**, L37-L40.
- [23] Wasserburg, G.J., Lee, T., and Papanastassiou, D.A., 1977: Correlated O and Mg anomalies in Allende inclusions: II. Magnesium. *Geophys.*

- Res. Lett.* **4**, 299-302.
- [24] Niederer, F.R., and Papanastassiou, D.A., 1984: Ca isotopes in refractory inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1279-1293.
- [25] Jungck, M.H.A., Shimamura, T., and Lugmair, G.W., 1984: Ca isotope variation in Allende. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2651-2658.
- [26] Niederer, F.R., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1980: Endemic isotopic anomalies in titanium. *Astrophys. J.* **240**, L73-L77.
- [27] Niederer, F.R., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1984: The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1017-1031.
- [28] Niemeyer, S., and Lugmair, G.W., 1981: Ubiquitous isotopic anomalies in Ti from normal Allende inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **53**, 211-225.
- [29] Niemeyer, S., and Lugmair, G.W., 1984: Titanium isotopic anomalies in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1401-1416.
- [30] Birck, J.L., and Allégre, C.J., 1984: Chromium isotopic anomalies in Allende inclusions. *Geophys. Res. Lett.* **11**, 943-946.
- [31] Papanastassiou, D.A., 1986: Cr isotopic anomaly in the Allende meteorite. *Astrophys. J.* **308**, L27-L30.
- [32] Rotaru, M., Birck, J.L., and Allégre C.J., 1992: Clues to early solar system history from chromium isotopes in carbonaceous chondrite. *Nature* **358**, 465-470.
- [33] Podosek, F.A., Ott, U., Brannon, J.C., Neal, C.R., Bernatowicz, T.J., Swan, P., and Mahan, S.E., 1997: Thoroughly anomalous chromium in Orgueil. *Meteoritics & Planet. Sci.* **32**, 617-627.
- [34] Birck, J.L., and Lugmair, G.W., 1988: Nickel and chromium isotopes in Allende inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **90**, 131-143.
- [35] Völkening, J., and Papanastassiou, D.A., 1990: Zinc isotope anomalies. *Astrophys. J.* **358**, L29-L32.
- [36] Loss, R.D., and Lugmair, G., 1990: Zinc isotope anomalies in Allende meteorite inclusions. *Astrophys. J.* **360**, L59-L62.
- [37] Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1978: Strontium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 595-598.
- [38] McCulloch, M.T., and Wasserburg, G.J., 1978: Barium and neodymium isotopic anomalies in the Allende meteorite. *Astrophys. J.* **220**, L15-L19.
- [39] McCulloch, M.T., and Wasserburg, G.J., 1978: More anomalies from the Allende meteorite: Samarium. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 599-602.
- [40] Haumann, K.G., 1988: Isotope dilution mass spectrometry. in *Inorganic Mass Spectrometry* (Adams, F., Gijbels, R. and Van Rieken, Eds.), John Wiley & Sons, pp. 301-376.
- [41] Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1991: Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium, and iridium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 397-401.
- [42] Völkening, J., Walczyk, T., and Haumann, K., 1991: Osmium isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **105**, 147
- [43] Anbar, A.D., Wasserburg, G.J., Papanastassiou, D.A., and Andersson, P.S., 1996: Iridium in

- Natural Waters. *Science* 273, 1524-1528.
- [44] Richter, S., Ott, U., and Begemann, F., 1998: Tellurium in pre-solar diamonds as an indicator for rapid separation of supernova ejecta. *Nature* **391**, 261-263.
- [45] Suzuki, K., Qi-Lu, Shimizu, H., and Masuda, A., 1993: Reliable Re-Os age for molybdenite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1625-1628.
- [46] Shirey, S.B., and Walker, R.J., 1995: Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Anal. Chem.* **67**, 2136-2141.
- [47] Chaussidon, M., and Robert, F., 1995: Nucleosynthesis of ^{11}B -rich boron in the pre-solar cloud recorded in meteoritic chondrules. *Nature* **374**, 337-339.
- [48] Esat, T.M., 1988: Physicochemical isotope anomalies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1409-1424.
- [49] Sheng, Y.J., Hutcheon, I.D., and Wasserburg, G.J., 1991: Origin of plagioclase-olivine inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 581-599.
- [50] Rosman, K.J.R., and De Laeter, J.R., 1988: Cadmium mass fractionation in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 163-169.
- [51] Loss, R.D., Lugmair, G., Davis, A.M., and MacPherson, G.J., 1994: Isotopically distinct reservoirs in the Solar nebula: Isotope anomalies in Vigarano meteorite inclusions. *Astrophys. J.* **436**, L93-L96.
- [52] Lugmair, G.W., and MacIsaac, C., 1995: Radial heterogeneity of ^{53}Mn in the early solar system? *Lunar Planet. Sci. XXVI*, 879-880.
- [53] Harper, C.L., Wiesmann, H., Nyquist, L.E., Hartmann, D., Meyer, B., Howard, W.M., Gallino, R., and Raiteri, C.M., 1991: Interpretation of the ^{87}Ti - ^{90}Zr anomaly correlation in Allende CAI: NNSE Zr production limits and S/R/P decomposition of the bulk solar system zirconium abundances. *Lunar Planet. Sci. XXII*, 517-518.
- [54] Ireland, T.R., 1994: Isotopically normal zirconium in Murchison hibonite 13-13: Implication for a link between e- and r-processes. *Astrophys. J.* **434**, L79-L81.
- [55] Ott, U., and Begemann, F., 1990: Discovery of s-process barium in the Murchison meteorite. *Astrophys. J.* **353**, L57-L60.
- [56] Richter, S., Ott, U., and Begemann, F., 1992: S-process isotope anomalies: Neodymium, samarium, and a bit more of strontium. *Lunar Planet. Sci. XXIII*, 1147-1148.
- [57] Prombo, C.A., Podosek, F.A., Amari, S., and Lewis R.S., 1993: s-Process Ba isotopic compositions in presolar SiC from the Murchison meteorite. *Astrophys. J.* **410**, 393-399.
- [58] Lee, T., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1976: Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al . *Geophys. Res. Lett.* **3**, 109-112.
- [59] Russell, S.S., Srinivasan, G., Huss G.R., Wasserburg G.J., and MacPherson G.J., 1996: Evidence for widespread ^{26}Al in the solar nebula and constraints for nebular time scale. *Science* **273**, 757-762.
- [60] Schramm, D.N., Tera, T., and Wasserburg, G.J., 1970: The isotopic abundance of ^{26}Mg and limits on ^{26}Al in the early solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **10**, 44-59.
- [61] Lugmair, G.W., and Galer, S.J.G., 1992: Age

- and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1673-1694.
- [62] Hutcheon, I.D., and Hutchison, R., 1988: Evidence of the in situ decay of ^{26}Al in the Semarkona ordinary chondrite. *Nature* **337**, 238-241.
- [63] Srinivasan, G., Ulyanov, A.A., and Goswami, J.N., 1994: ^{41}Ca in the early Solar System. *Astrophys. J.* **431**, L67-L70.
- [64] Wadhwa, M., Zinner, E.K., and Crozaz G., 1997: Manganese-chromium systematics in sulfides of unequilibrated enstatite chondrites. *Meteoritics & Planet. Sci.* **32**, 281-292.
- [65] Endress, M., Zinner, E., and Bischoff, A., 1996: Early aqueous activity on primitive meteorite parent body. *Nature* **379**, 701-703.
- [66] Swindle, T.D., Davis, A.M., Hohenberg, C.M., MacPherson, G.J. and Nyquist, L.E., 1996: Formation times of chondrules and Ca-Al-rich inclusions: Constraints from short-lived radionuclides. in *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (Hewins, R.H., Jones, R.H., and Scott, E.R.D., Eds.) Cambridge Univ. Press., pp. 77-86.
- [67] Wadhwa, M., and Lugmair, G.W., 1996: Age of the eucrite "Caldera" from convergence of long-lived and short-lived chronometers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4889-4893.
- [68] Birck, J.L., and Alégre, C.J., 1988: Manganese-chromium isotope systematics and the development of the early Solar System. *Nature* **331**, 579-584.
- [69] Tera, F., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1974: Isotopic evidence for a terminal lunar cataclysm. *Earth Planet. Sci. Lett.* **22**, 1-21.
- [70] Tera, F., Carlson, R.W., and Boctor, N.Z., 1997: Radiometric ages of basaltic achondrites and their relation to the early history of the Solar System. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1713-1732.
- [71] Lugmair, G.W., Scheinin, N.B., and Marti, K., 1975: Search for extinct ^{146}Sm . I. The isotopic abundance of ^{142}Nd in the Juvinas meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **27**, 79-84.
- [72] Lugmair, G.W., and Marti, K., 1977: Sm-Nd-Pu timepieces in the Angra Dos Reis meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**, 273-284.
- [73] Jacobsen, S.B., and Wasserburg, G.J., 1980: Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **50**, 139-155.
- [74] Jacobsen, S.B., and Wasserburg, G.J., 1984: Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 137-150.
- [75] Printzhofer, A., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1989: The presence of ^{146}Sm in the early solar system and implications for its nucleosynthesis. *Astrophys. J.* **344**, L81-L84.
- [76] Printzhofer, A., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1992: Samarium-neodymium evolution of meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 797-815.
- [77] Nyquist, L.E., Bansal, B., Wiesmann, H., and Shih, C.-Y., 1994: Neodymium, strontium and chromium isotope studies of the LEW86010 and Angra dos Reis meteorites and the chronology of the angrite parent body. *Meteoritics* **29**, 872-885.
- [78] Nyquist, L.E., Wiesmann, H., Bansal, B., Shih, C.-Y., Keith, J.E., and Harper, C.L., 1995: ^{146}Sm - ^{142}Nd formation interval for the lunar mantle.

- Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2817-2837.
- [79] Nyquist, L.E., Bogard, D., Takeda, H., Bansal, B., Wiesmann, H., and Shih, C.-Y., 1997: Crystallization, recrystallization, and impact-metamorphic ages of eucrite Y792510 and Y791186. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2119-2138.
- [80] Stewart, B.D., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1994: Sm-Nd and Rb-Sr chronology and petrogenesis of mesosiderites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3487-3509.
- [81] Shukolyukov, A., and Lugmair, G.W., 1993: Live iron-60 in the early solar system. *Science* **259**, 1138-1142.
- [82] Shukolyukov, A., and Lugmair, G.W., 1993: ^{60}Fe in eucrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **119**, 159-166.
- [83] Kelly, W.R., and Wasserburg, G.J., 1978: Evidence for the existence of ^{107}Pd in the early Solar system. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 1079-1082.
- [84] Chen, J.H., and Wasserburg, G.J., 1996: Live ^{107}Pd in the early solar system and implication for planetary evolution. in *Earth Processes: Reading the Isotopic Code* (Basu, A., and Hart, S.R., Eds.) AGU Geophysical Monograph 95, pp. 1-20.
- [85] Lee, D.-C., and Halliday, A.N., 1995: Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation. *Nature* **378**, 771-774.
- [86] Harper, C.L., and Jacobsen, S.B., 1996: Evidence for ^{182}Hf in the early Solar System and constraints on the timescale of terrestrial accretion and core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1131-1153.
- [87] Lee, D.-C., and Halliday, A.N., 1996: Hf-W isotopic evidence for rapid accretion and differentiation in the early Solar System. *Science* **274**, 1876-1879.
- [88] Halliday, A.N., Rehkaeper, M., Lee, D.-C., and Wen, Yi., 1996: Early evolution of the Earth and Moon: new constraints from Hf-W isotope geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142**, 75-89.
- [89] Lee, D.-C., Halliday, A.N., Snyder, G.A., and Taylor, L.A., 1997: Age and origin of the Moon. *Science* **278**, 1098-1103.
- [90] Völkening, J., Köppe, M., and Haumann, K., 1991: Tungsten isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **107**, 361-368.
- [91] Harper, C.L. et al., 1991: $^{92}\text{Nb}/^{93}\text{Nb}$ and $^{92}\text{Nb}/^{146}\text{Sm}$ ratios of the early Solar system: Observations and comparison of p-process and spallation models. *Lunar Planet. Sci. XXII*, 519-520.
- [92] Minster, J.-F., and Allégre, C.J., 1982: The isotopic composition of zirconium in terrestrial and extraterrestrial samples: implications for extinct ^{92}Nb . *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 565-573.
- [93] Patchett, P.J., and Tatsumoto, M., 1980: A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contrib. Mineral Petrol.* **75**, 263-267.
- [94] Patchett, P.J., and Tatsumoto, M., 1980: Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites. *Nature* **288**, 571-574.
- [95] Blichert-Toft, J., and Albarède, F., 1997: The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 243-258.
- [96] Blichert-Toft, J., Chauvel, C., and Albarède, F.,

- 1997: Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contrib. Mineral Petrol.* **127**, 248-260.
- [97] Tatsumoto, M., Knight, R.J., and Allégre, C.J., 1973: Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science* **180**, 1279-1283.
- [98] Luck, J.M., Birck, J.L., and Allégre, C.J., 1980: ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature* **283**, 256-259.
- [99] Hirata, T., and Masuda, A., 1992: Re-Os systematics on iron and stony iron meteorites. *Meteoritics* **27**, 568-575.
- [100] Smoliar, M.I., Walker, R.J., and Morgan, J.W., 1996: Re-Os ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science* **271**, 1099-1102.
- [101] Birck, J.L., and Allégre, C.J., 1994: Contrasting Re/Os magmatic fractionation in planetary basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **124**, 139-148.
- [102] Shen, J.J., Papanastassiou, D.A., and Wasserburg, G.J., 1996: Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2887-2900.
- [103] Walker, R.J., Morgan, J.W., Beary, E.S., Smoliar, M.I., Czamanske, G.K., and Horan, M.F., 1997: Application of the ^{190}Pt - ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4799-4807.
- [104] Shu, F.H., Shang, H., Glassgold, E., and Lee, T., 1997: X-rays and fluctuating X-wind from protostars. *Science* **277**, 1475-1479.
- [105] Sahijpal, S., Goswami, J.N., Davis, A.M., Grossman, L., and Lewis, R.S. 1998: A stellar origin for the short-lived nuclides in the early Solar System. *Nature* **391**, 559-561.
- [106] Eugster, O., Tera, F., Burnett, D.S., and Wasserburg, G.J., 1970: Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites. *J. Geophys. Res.* **75**, 2753-2768.
- [107] Lugmair, G.W., and Marti, K., 1971: Neutron capture effects in lunar gadolinium and the irradiation histories of some lunar rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **13**, 32-42.
- [108] Russ, G.P., Burnett, D.S., Lingenfelter, R.E., and Wasserburg, G.J., 1971: Neutron capture on ^{149}Sm in lunar sample. *Earth Planet. Sci. Lett.* **13**, 53-60.
- [109] Hidaka, H., Ebihara, M., and Shima, M., 1995: Determination of the isotopic compositions of samarium and gadolinium by thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **67**, 1437-1441.