

特集 「地球外物質の分析」

地球外物質のガス型元素

(希ガス, H, C, N) 分析

橋爪 光¹

1. はじめに - 地球外物質分析の際に見られる主な同位体成分

「ガス元素」とまとめた元素はいずれも極低温下以外では気相が安定な元素である。固相である惑星物質(隕石・彗星・衛星・惑星)においてこれらの元素は太陽と比較して著しく濃度が低い。「普通」の成分(ここでは太陽と同じ同位体組成をもつ成分)が少ない結果、「普通」でないマイナーな成分が見えてくる。但し、それらは注意深く精密に分析しないと見えてこない。これらの成分には太

陽系の起源と歴史に関する情報が詰まっている。私たちはその宝の箱の中身を何とかしてのぞき見るために分析を行い、また、その技術を向上させてきた。以下に今日のガス元素の分析技術とその問題点をまとめた。本題にはいる前に地球外物質中に含まれるガス型元素の同位体分析をした場合にどのような情報が期待できるのか、という点を整理してみた。隕石においてしばしば観測される成分を以下に列挙し、表1にその概要をまとめた。

表1. 地球外物質中に見られるガス元素同位体成分

成分	説明	顕著に見られる核種・元素	得られる情報(問題意識)
放射性同位元素 起源成分	1. 長寿命不安定核種: ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U や ^{232}Th が壊変して生成された成分 2. 短寿命不安定核種: ^{129}I や ^{244}Pu が壊 変して生成された成分	$^{40}\text{Ar}(\text{K})$ ^4He , $^{131}\text{-}^{136}\text{Xe}(\text{U, Th})$ $^{129}\text{Xe}(\text{I})$ $^{131}\text{-}^{136}\text{Xe}(\text{Pu})$	年代: 天体の熱史, 衝突史 年代: 天体の形成時期
宇宙線照射 起源成分	高エネルギー宇宙線に照射されて核破 砕反応により生成される成分	^3He , ^{13}C , ^{15}N , ^{21}Ne , ^{38}Ar , $^{78}\text{-}^{83}\text{Kr}$, $^{124}\text{-}^{132}\text{Xe}$ ^{81}Kr (不安定核種)	年代: 試料が天体表面に露出した期間
太陽型成分	天体表面に露出した試料に対して打ち 込まれた太陽風	N , He , Ne 他	太陽風の元素同位体比 → 太陽の同位体 組成(太陽風加速機構の検証)
始原成分	天体集積時に取り込まれた成分	全ガス元素	太陽系の起源 原始太陽系星雲の温度, 圧力, 化学組成 天体の熱史に伴う元素移動
太陽系外成分	始原成分の内, 太陽以外の恒星の内部, 周辺または星間分子雲で形成され, そ の時の同位体比組成の痕跡を残す粒子 中成分	全ガス元素	熱核合成反応理論の検証 星間空間での化学反応 太陽系の起源
地球起源成分	試料が地球に落下したり持ち帰られた りした後に, 付着する成分, 有機物, 水や大気など。	H , C , N , 重い希ガス	

1.1 放射性同位元素起源成分

(Radiogenic components)

隕石の中に含まれる不安定核種が壊変して付加される成分である。 $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ や ^{238}U , ^{235}U , $^{232}\text{Th} \rightarrow ^4\text{He}$ あるいは $^{238}\text{U} \rightarrow ^{131-136}\text{Xe}$ 等の親核種の半減期が 10^9 – 10^{10} 年前後のものや, $^{244}\text{Pu} \rightarrow ^{131-136}\text{Xe}$, $^{129}\text{I} \rightarrow ^{129}\text{Xe}$ 等の短寿命(半減期が 10^7 年代)の壊変系列がよく知られている。いずれの系列でも、親と子の存在量が実測あるいは推定できると「年代」が計算される。「年代」の意味するところは親核種の寿命によって異なる。長寿命核種(現在でも消滅せず残っている核種)の場合は、惑星物質が集積してから現在に至るまでに経験した熱や衝撃の程度・年代を主として記憶している。短寿命(消滅)核種の場合は惑星材料となる物質中にいつ親核種が閉じこめられたのか(形成年代), ということを経験している。惑星材料物質がいつ形成し、小惑星がどれだけの熱・衝撃を受けたのかという情報をこの同位体成分を定量することにより得られる。

さて、理屈は以上の様だが、原理のままに親と子の核種を定量して比較するという手法には分析精度と情報量を制限する大きな弱みがある。例えば、K-Ar法の場合には、KとArを両方定量しなければならない。当然、KとArは同じ分析装置では定量できない。しかも、破壊分析を行うので、全く同じ試料で両方を定量する事はできない。そこで考え出されたのが、親核種に熱中性子を照射して希ガスに変えてしまう、という技術である。 ^{39}Ar – ^{40}Ar 法やXe– ^{129}Xe 法などである。一つの年代を得るのに分析計が同じである方が精度は良い。また、同じ分析計でも同位体比の精度は元素比にくらべて格段に良い。従って、 ^{39}Ar – ^{40}Ar 法はK-Ar法と同じ物理現象を利用しているにも関わらず、多くの精密な情報、例えば過去に何回、いつ頃、どの程度の熱・衝撃を受けたのかということを明らかにできる[1]。ただ、問題点としては分析に放射線が関与

するので、特に日本では規制が非常に厳しく、研究者は不自由な思いをしながら分析していると聞く。

1.2 宇宙線照射起源成分

(Cosmogenic components)

親核種に宇宙線が照射されて生成される成分である[2]。1次核破碎反応に伴い生成された中性子と親核種が反応することにより生成される2次的な成分も含める。この成分に関しても放射性同位体起源核種の場合と同様、親元素と生成核種の量がわかれば宇宙線照射年代を求めることができる。この成分は宇宙線及び2次中性子の届かない約1メートルより深い天体内部では作られない。従って、この年代はその物質が天体の1メートルより浅い部分に存在した通算期間を表す。最も単純には、小惑星のサンプリングした部分が天体表面にいつ露出したのか、ということがわかる(しかし、これはサンプリングした試料が衝突によって過去に何回も表面への露出と深部への埋没を繰り返したような状況、例えば月表土の場合、などではやや違う意味を持つ)。

宇宙線照射起源核種は核破碎反応の性格上、原子核の安定性に関わりなく作られるということもあり、核合成起源の成分とは極端に違う同位体組成を持つ。宇宙存在度が相対的に低い核種、例えば ^{13}C , ^{15}N , ^3He , ^{21}Ne , ^{38}Ar 等において顕著にこの成分が見られる(従って存在量が他の成分に比べて著しく少なくともかなり正確に定量が可能である)。この核種の親核種は通常単一の核種ではなく娘核種より重い複数の核種から様々な生成率で作られる。多くの場合、原子番号が近い存在度の高い核種を主たる親核種とする(例: $\text{O} \rightarrow \text{C}$, N ; Mg , Al , $\text{Si} \rightarrow \text{Ne}$)。生成率は天体表面からの深さを重要なパラメータの一つとして決まることが知られている。深さに対する生成率の減少の効果のことを Shielding

と呼ぶのだが、各隕石に対するShielding効果は当然一定ではなく、宇宙線照射の絶対年代を求めるのは簡単ではない。絶対年代を求めるのに適した手法は ^{81}Kr -Kr法である。 ^{81}Kr は安定核種ではなく $T_{1/2}=2.1 \times 10^5$ 年で壊変する。従って、試料がその半減期より十分に長い間表面に露出していた場合、その存在量は宇宙線照射年代ではなく、生成率と減衰率で決まる放射平衡値を示す。減衰率は決まっているので、 ^{81}Kr の存在量から(Shielding効果入りの)生成率がわかるという仕組みである。 ^{81}Kr の生成率と近隣の宇宙線照射起源安定核種 ^{79}Kr 、 ^{82}Kr や ^{83}Kr の生成率は比較的単純な関係式で結ばれることがわかっているので、 ^{81}Kr -Kr法により絶対年代が算出される。ただし、地球外物質中の ^{81}Kr の存在量は一般に非常に小さく、この核種を精密に定量するのは簡単ではない。

1.3 太陽型成分(Solar-wind components)

太陽の元素・同位体組成は太陽系の構成員である惑星・衛星や隕石の同位体科学を進める上で基準となるべき重要な組成である。隕石の同位体研究でよく同位体比「異常」という言葉が使われるが、それに対する「正常」な組成とはこの太陽型組成を指すはずである。ところが、私たちは正確な太陽型組成というのを実は知らないのである(例, [3])。太陽の表層の元素組成は光学的観測からある程度明らかであるが、同位体比はこの手法ではわからない。太陽と化学組成がよく似ているといわれるCI炭素質コンドライト隕石の同位体比組成も、少なくともガス型元素に関しては、太陽型同位体比組成を求める上で参考にならない。

天体表面に露出した試料には銀河宇宙線($\sim 1\text{GeV/nucleon}$)、太陽フレア($\sim 1\text{MeV/nuc}$)や太陽風($\sim 1\text{keV/nuc}$)等の様々なエネルギーを持った粒子が降り注ぐ。太陽を起源とする後2者に注目して、地球外物質(Solar-Gas-rich隕石や月表土)に打ち込

まれたこれらの成分の観測から太陽の同位体組成を求めようというアプローチがある。この成分に関しては今後の研究の進展が待たれる課題が多い。窒素同位体のように月表土に2種類以上の同位体比の全く異なる成分が発見され太陽型組成が未確定の元素もある。また太陽型Ne同位体比組成を調べた結果、太陽型同位体組成は一定ではなくエネルギーによって違うらしいということがわかった。今後、太陽風中の元素同位体比のエネルギーに対する依存性が詳細にわかれば、太陽風の加速機構の検証が行えるかも知れない。太陽風は試料に打ち込まれたものを見なくても探査衛星で直接質量分析する事も可能だが、実際には探査衛星に積まれた分析計では感度・精度があまりよくないので詳しい同位体比の議論はまだできないのが現状である。

小惑星の表層ではおそらく豊富に太陽型成分が見られるはずである。この成分は鉱物粒子のごく表面(典型的には $100\text{\AA}$)に打ち込まれているので、ちょっとした加熱を受けると失われてしまう。例えば、隕石が地球大気に突入したときの加熱によってこの成分の一部が失われる可能性がある。小惑星表層試料は月表土試料とともに太陽風研究を進める上で格好の材料になるはずである。

1.4 始原成分(Primordial components)

隕石中に含まれる成分の内、その場生成核種(1, 2)や隕石母天体集積後に外部から供給された成分(3, 6)を除く、母天体集積時に含まれていたと思われる成分のことをこう呼ぶ。集積後に熱変成や火成作用を受けていない始原隕石ほどこの成分を多く含む。炭素質コンドライト隕石の場合、Hの場合は水・有機物、C, Nの場合は主に有機物の形で、希ガスの場合はマイナーな炭素質物質に含まれる形で豊富に存在している。揮発性元素を豊富に含む隕石は地球表層の大気・水や有機物の供給

源となり得たのか、また、隕石中の水や有機物あるいは希ガスを含む炭素質物質はどこで作られ、微惑星・惑星にどのように取り込まれたのか、始原成分が必ずしも単一の同位体組成を持たないのはなぜか、などの諸問題に多くの研究者が取り組んでいる [4]。全岩試料中の窒素同位体比は隕石の化学グループごとに異なる値を持つことが知られている。酸素同位体と共に地球外試料をグループピングするのに便利な指標となりうる。

熱変成や火成作用を受けていても、微量ながら始原成分はほとんど必ず含まれる(はずである)。天体の熱作用に伴い揮発性元素がどのように挙動するのか、というのは重要な問題である。しかし、熱変成・分化の進んだ隕石の始原成分を定量的に検出するのは至難の業である。量が少ないので質量分析計の測定限界を下回ってしまう、というケースもあるが、それよりもその場生成核種(1, 2)や後述の地球起源成分(6)にまみれて検出できない、というケースも多々ある。始原成分と地球起源成分は同位体組成も大きくは変わらない場合が多いので両者を区別し難い。このような事情により、始原成分の研究が進んでいるのは始原隕石だけであり、熱進化した惑星物質に関する始原成分の研究はこれからの課題である。特にHCNの場合は手付かずに近い状態である。サンプルリターンは Contamination-free に近い試料が得られる貴重な機会である。持ち帰られた試料をこの未開拓領域の研究推進の突破口にするためにも、ここで試料取扱の方法論を確立しなければならない。

1.5 太陽系外成分

(Extra-solar (Pre-solar) components)

始原成分のうち、同位体比が極端に異常で、その原因が太陽系内で予想しうる同位体変動過程では説明し難い成分をこう呼ぶ。これまでにC(ダイヤモンド・グラファイト)、SiC、Si₃N₄、Al₂O₃などが

見つかっており、(太陽以外の)恒星の外周部を起源に持つのではないかと考えられている[5]。その他に有機物の少なくとも一部はPre-solar、この場合は星間分子雲のような低温の環境で形成したのではないかと考えられている。

Presolar grain、特にSiC、グラファイトやAl₂O₃の同位体分析には新しいタイプの極微小領域質量分析計-2次イオン質量分析計(SIMS)が大活躍した。従来の質量分析計ではPresolar grain 1粒子ずつの分析は感度やブランクの問題から不可能であったのが、C、N、OやSiなどの元素同位比についてはSIMSによって可能になった。その結果、粒子毎にC、NやOの同位体比が桁で違っていることが分かり、隕石中に共存する同種のPresolar grain が複数の核合成環境(恒星)から供給された可能性が示唆される、などの新しいことが見えてきた(例、[6])。

この成分は同位体比異常が甚だしいので、たとえ微量にしか存在していなくても全岩試料を質量分析すればその存在を確認出来ることが多い。しかしながら、その同位体異常成分がどのような鉱物に含まれているのかを突き止める、あるいは、その鉱物を定量するのは容易ではない。隕石中のPre-solar grain は"Needles in a haystack"と例えられる。これまで新しいpre-solar grain は10gram 単位の始原隕石を酸処理して99%以上の構成物を溶かしたあとの残さをさらに重液や薬品を用いて分離した極微小部分から発見されてきた。つまりpre-solar grain 探しは究極の「破壊分析」によって行われてきた。SIMSを用いてpre-solar grain のその場観察も試みられている。最近大きなH、C、N同位体比異常を持つpre-solarかもしれない成分が見えた(?)という報告が日本、フランス、ドイツのグループから相次いでなされている(例、[7])。

1.6 地球起源成分(Terrestrial components)

地球の表面にはガス型元素は実に豊富に存在する。地球の表面に落下した隕石を研究する限りこの成分 - 別名を汚染成分Contaminants - は避けられない。試料には水、生物起源有機物、大気吸着成分など様々な形で地球起源成分が付着する。雨風や雪氷に長時間放置された隕石の多くにはさらに炭酸や硝酸などが付加される - Weathering productという。この成分が同位体分析をするときに問題になるかどうかは固有成分の量と同位体組成次第であるが、概して化学的に活性あるいは吸着され易い元素ほど影響を受け易いので $C \approx H > N >$ 重い希ガス $>$ 軽い希ガスという順番で隕石中の固有成分がコンタミに埋没しがちである。例えば、普通コンドライト隕石中の炭素を見ると、始原的な試料(岩石学的タイプ3.0-3.4のもの)に含まれる炭素量は $<1500-18000\text{ppm}$ と見積もられている[8]。それより岩石学的タイプの高い試料は岩石学的タイプに依らず $300-2000\text{ppm}$ 程度の炭素量が観測されている。[8]は高い岩石学的タイプの試料においては相当な割合 - 場合によってはほとんど全部 - 地球起源成分が占めているのではないかと解釈している。

サンプルリターン試料の場合、注意深く扱えば contamination-free に近い試料を得ることも可能である。しかし、月試料の例を見てもそれは簡単ではなさそうだ。Apollo 11 号で得られた月表土(10086)中の炭素を持ち帰った数週間後に測定したところ 155ppm と定量された。ところが、13年間試料容器中に保管されていたこの試料を再測定したところ 275ppm の炭素量が測定され、炭素同位体比も地球起源有機物の示す範囲に近づいた値が得られた[9]。保管中にどのような過程でコンタミが付加されたのかは必ずしも明らかではないが、試料容器に大切に保管しおけば大丈夫という訳にはいかないようである。

2. 分析体制——技術編

2.1 質量分析計——感度と精度

地球外物質は一般に貴重であり、分析する際に用いる試料量は極力抑えなければならない。特に、ガス元素分析はほとんどの場合破壊分析により行われるのでなおさらである。サンプルリターンされた試料を分析する場合にはいかに少ない試料から上に並べた情報を引き出すか、という点が強調されるので地球試料のガス元素分析とは分析装置の設計思想が異なることも多い。

今のところ、ガス元素の同位体を全て同時に精密測定できる質量分析計は存在しない(遠い将来、Post-Ionization技術が確立されればSIMSで全部測定できる時代がやってくるかも知れない)。元素ごとに質量分析計が違い、その感度・精度も相当異なる。高感度測定には通常Static 測定法と呼ばれる技法が用いられる。希ガスは試料中の濃度が一般に他元素より低いこともあり、高感度同位体分析技術が最も進んでいる。他の元素(HCN)の場合は高感度分析に向けてまだ発展途上の段階にある。

(1) Static typeとDynamic type質量分析法

Static質量分析法とは真空排気系を切り離してからガスを導入して測定する方式のことをいう。Dynamic 方式は排気しながら試料ガスと標準ガスを交互に質量分析計に導入し質量分析する方法である。Dynamic方式は質量分析計内の妨害分子を排気しながら測定するのでStatic方式に比べて同位体比の測定精度は1-2桁程度良い。Static方式では質量分析計に導入されるガス分子のイオン化効率が低いのでDynamic方式に比べて感度は数桁高い(例、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の場合：Dynamic方式は $>100\text{ nanomole}$ の CO_2 の同位体比を 0.05% で測定できるのに対してStatic方式では 1 nanomole の CO_2 を約 1% で測定できる[10])。Apolloミッションにより持ち帰られた月

試料中のHCNの元素の同位体比組成は当時Dynamic方式の質量分析法により測定された。その際、感度があまり高くはないので1試料1元素につきしばしば1グラム以上の試料が用いられた。Static方式なら同じ試料の窒素・炭素同位体比測定を10ミリグラム以下の試料量で行える。しかしながら、炭素(CO_2)や水素($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$)のStatic測定は簡単ではない。分子が化学的に活性であるため、イオン源の周辺で解離したりして速やかにイオン強度が減衰し、時間をかけて十分な精度の同位体測定を行うことが難しいためである。

最近、炭素・水素・窒素同位体測定の感度向上に向けた新しい動きがいくつかある。その一つはSIMSによる測定なのだが、これについての詳細は他の記事に譲る。炭素・窒素に関しては(絶対量が少なくとも)担体が数100 ppm程度以上の濃度を持っていればおおむね $\pm 2\%$ の精度で測定できると聞く。この他、一種のDynamic typeの分析計であるGC/IRMSという質量分析計の宇宙地球科学への応用が進んでいる。通常のDynamic typeの質量分析法では純粋な試料ガスを質量分析計に導入するが、GC/IRMSでは CO_2 等の試料ガスをHeなどのキャリアガスとともに質量分析計に導入する。Dynamic typeの質量分析法では、導入するガスの流れが分子流だと質量分別を起こしてしまい同位体比の測定精度が劣ってしまう。GC/IRMSではキャリアガスとともに流すので試料ガス自体が少なくとも粘性流が得られる仕組みで、結局測定可能下限量が下がった。有機物の同位体分析用に進歩してきた質量分析計だが、有機物に限らず天然試料中のC(H,N,O)の活性元素の高感度分析へも応用できる。GC/IRMSにより < 30 nanomoleの CO_2 の同位体比を0.1-0.2%の精度で測定できると報告されている[11]。

(2) イオン検出・計測方式

同位体比は質量分析計内でイオン化された原子・分子のうちディテクタに届いた目的とする質量のものの数を勘定することにより求められるわけだが、イオンの数が多い場合はイオン数を連続量として捉え、ディテクタに届く電流値をアナログ観測する。希ガス、特にXeやHe等、惑星物質中の存在度が著しく低い元素・核種をこの方式で定量すると、プリアンプやデジタルボルトメータのノイズが問題になり、同位体比や量への誤差が相当な大きさになる。これに対して、1秒間にディテクタに届くイオンの数が 10^6 個台あるいはそれ以下の場合は、イオン数を離散値としてとらえて、デジタル観測をするパルスカウンティングと呼ばれる方法が用いられる[12]。この方法により極微量の希ガスイオンを定量する事が可能となった。希ガス分析用に多くの研究室で用いられている質量分析計であるVG5400の場合、イオン・カウンティング法によってノイズと区別できる検出限界は約1cps, Xeの量に換算して約 $10^{16} \text{ cm}^3 \text{ STP} (\approx 3000 \text{ atoms})$ 程度らしい。この限界量を更に引き下げるためにはイオン化効率を上げたり、マルチディテクターにしたりする必要がある(通常はシングルディテクター、つまり何種類かの質量数のイオン強度を時分割して計測している)。イオン化効率は現在の希ガス用質量分析計より大幅に引き上げるのは難しいらしい。つまり、3000 atomsというのが現在ある質量分析計で観測することができる絶対量の下限であると考えて良い。

2.2 ガス抽出——ブランクレベル

微量ガス分析の際には常に「ブランクレベル」を気にする必要がある。分析装置のパフォーマンスの高さ、つまり、いかに微量のガスを正確に同位体分析できるか、というのは装置が同じであればブランクレベルで決まる。ブランクガスは1.質量分析計, 2.ガス抽出装置, などで主には温度の高い部

分を発生源とする。これらはあるレベルまでは分析者の工夫と努力で低減させることが可能である。ガス抽出装置のブランクレベルは装置構成により大きく異なる。加熱装置のブランクレベルは加熱される部分の表面積が小さければ原則としてそれに比例して低くなる[13]。逆に、milligram単位の微小試料を加熱するのにgram単位の試料を加熱できる普通の大きなつばを用いると相対的にブランクレベルは高くなる。レーザ加熱を用いた場合のブランクレベルは通常のつばを加熱する方式の装置に比べて格段に小さい(ただし、レーザ加熱の場合、もう一つの広義のブランク「試料に付着した地球起源成分」の影響をもろに受けることになる)。これまでに開発されたガス抽出手法を以下にまとめたが、ブランクを下げるための工夫の余地はまだありそうである。現在までに考え出されたガス抽出技術を以下に紹介し、また、その要点

を表2にまとめた。

(1) 段階加熱法・段階燃焼法

SIMS 以外の分析手法では、固体試料を真空中で加熱して試料に含まれるガス分子を中から追い出すことにより抽出するのが一般的である。ここで試料を最初から高温で熱して一度にガス分子を全部抽出すると、地球起源成分を含め全ての成分の混合ガスが得られる。これでは各同位体成分、特に微量にしか含まれない成分を詳しく観察することができない。一般的に鉱物が分解したり燃焼したりする温度は鉱物により異なる。特に鉱物表面に付着した地球大気の吸着成分や汚染有機物は低い温度で固相から解放されることが多い。このような性質を利用して段階加熱法(酸素中で加熱する場合は段階燃焼法)という手法が用いられる(例, [14, 15])。特に、地球起源成分の占める割合の高い

表2. ガス元素抽出技術一覧

抽出手法	概要	Merit	Demerit
段階加熱法	真空中で試料を加熱する。最初に低温で加熱し、段階的に加熱温度を上昇させる。	・あらゆる試料に適用可能な汎用性のある手法。	・バックグラウンド(ブランク)が高い ・捕獲相の特定が容易ではない
(マイクロるつば)	段階加熱法でガスを抽出する際に微小試料用の小さなつばを用いる	・ブランクが低い	
段階燃焼法	酸素雰囲気中で行う段階加熱法	・鉄や炭素に富む試料を分析する際、特定の捕獲相を区別しやすい	・上に同じ ・1200℃程度までしか加熱できない
レーザ抽出法	レーザを用いて局所的に試料を加熱して、ガスを抽出	・試料(相)を確認しながら抽出できる。 ・加熱面積が小さいのでブランクが低い。	・定量性に欠ける ・コンタミも併せて抽出される
クラッシング法	試料を物理的に破壊しガスを抽出	・非加熱方式なのでブランク、コンタミ共に影響が少ない。	・対象とする捕獲相はFluidに限られる
SIMS	試料に1次イオンを照射しガス元素をsputterして抽出	・試料(相)を確認しながら分析できる ・同じ相の多元素同位体比分析が可能	・現状では、ガス元素のイオン化効率が低い

H, C, Nの分析ではこの手法は必須である。また、Ar- 39 Ar法やXe- 136 Xe法は鉱物により分解温度が異なることをうまく利用した手法といえる。加熱するステップが細かい程一度の加熱で抽出されるガス量は少なくなるため、段階加熱法を行うには高感度の質量分析計が必要となる。段階加熱法は一つの試料に含まれる複数の同位体成分を観察するという目的には有効な場合が多い。しかしながら、鉱物が分解したり燃焼したりする温度は鉱物の粒径・形状など諸々の条件により相当な幅を持つため、また、ガス分子の抽出は必ずしも鉱物の相変化とは関係なく拡散によっても起こるため、ガスが抽出された温度からガス分子の捕獲鉱物を特定するのはかなり難しい。この限界を乗り越えるために、最近ではモノを見ながらガス元素分析を行う、いわゆる局所分析法(例えばSIMSやレーザー加熱抽出法)が導入されつつある。

(2) レーザ加熱抽出法

あらかじめ鉱物や元素組成を観察しておいた試料に向けてレーザービームを照射し、ガスを抽出する方法である(例, [16, 17, 18])。空間分解能はレーザービームの幅と質量分析計の感度に依存する。現在あるレーザー照射装置のビーム幅は $>100\mu\text{m}$ から $<5\mu\text{m}$ まで様々である。試料への照射にはこれまで主に $>1\mu\text{m}$ の波長を持つ赤外レーザービームが用いられてきた。赤外ビームを照射して試料を溶融させてガスを抽出するわけである。しかし、試料にビームを照射したときに溶融する領域が必ずしもビームの径とは一致しない、溶融しなくても相当温度まで加熱され部分的にガス分子を解放してしまう領域が存在してしまう等の問題が発生し、この手法にはやや定量性に欠けるという問題点がある。また、赤外光に対して透過率の高い結晶には使いにくいという問題点も挙げられている。最近では、赤外レーザーに代わり $<300\text{nm}$ の波長をもつ

紫外レーザーの利用が検討されている。紫外レーザーは試料を加熱するのではなく、照射された鉱物を「粉碎」しサブミクロンサイズのエアロゾルにしてしまう。レーザーに照射された部分だけがシャープに粉碎され、また、発熱が少ないので、赤外レーザーにつきまとっていた熱がらみの問題は解決できる。ただし、粉碎されてできた微粉末からガス分子が全て解放されるか否かの確認等今後の実用に向けた検証を要する。

(3) クラッシング抽出法

隕石を含め、鉱物にはしばしば母相とは異質な相・包有物が含まれる。この中に液相・気相に富む相 (Fluid Inclusion) が含まれる場合がある。この相には気相が熱力学的に安定である「ガス元素」が濃集しているはずである。真空中で鉱物を物理的に破壊してFluid Inclusionに含まれる気体を抽出する方法をクラッシング抽出法という。クラッシング抽出法は非加熱方式の抽出法なので、加熱することによって鉱物やるつぽから解放される成分、特にブランクや地球起源成分の寄与を非常に低く抑ええることが可能である。この手法はもちろんFluid Inclusionが存在している場合に限り使える手法であり、どの程度の試料まで応用が可能かは明らかではないが、この手法の成果が数種類の隕石において最近報告されている(例, [19])。始原成分に乏しい(～固有成分がブランクに埋もれやすい)分化隕石などにおいてもこの手法が有効かもしれない。

3. 分析体制——現状

分析する同位体別に世界と日本の分析体制及びPerformanceを元素別に概観する。分析体制は地球外物質を扱う研究室に限定する。ほぼ同じ手段を用いて地球試料を扱う実験室が他にも多数あるのだが、扱う試料をどちらかに限定している場合が

多い。希ガスの場合は、質量分析計及び抽出部での試料(ガス)間同位体汚染 - Cross contamination - を避けるためである。H, C, Nの場合は、最優先される性能が違うので多少分析技術が異なる。一般的には地球外物質の場合は感度、地球試料の場合は同位体比の精度が最優先される。

以下に挙げた分析拠点はおおむね現在活動しているところだが、最近の質量分析計の稼働状況がよくわからないところもある。そのような場合、最近10年にデータを出している場合は含むようにした。

3.1 希ガス

地球外物質の希ガス分析を行っているグループとしては海外に7カ所、日本に2カ所ある。Dr. Hohenberg (Washington Univ), Dr. Marti (UCSD), Dr. Nier (Univ Minnesota), Dr. Wieler (ETH Zürich), Dr. Eugster (Univ Bern), Dr. Begemann, Dr. Schultz (Max-Planck-Institut für Chemie) などがある。日本では、長尾さん(岡山大学地球内部研究センター；現在は東京大学)・松田さん(大阪大学)などのグループがある。この他に年代測定を専門に行っている研究室が3カ所あるので後で挙げる。

微小試料に対する微量分析に主眼を置くとすると、Hohenberg [12, 18], Nier[13]らのところが先進的である(Prof. Nierは残念ながら亡くなられてしまったのだが...)。Nierのところは1994年あたりまではIDPやlunar regolith中の希ガス分析の論文が出されている。小さな試料からのガス抽出用に試料を載せたTa foilに電流を流して試料を加熱する仕組みの専用の小型炉を用いている[13]。Hohenbergのところでは、普通のHeatingの他、LaserやCrushingなどによるガス抽出を行っていて、微量試料を扱うことに関しては先進的である。その他、Wielerのグループでは金メッキした真空ラインを用いて真空中で試料を化学処理するというユニークな手

法を行っている[20]。

質から言っても、数から言っても日本の希ガス分析レベルは世界のそれに遜色ない。(例、[21])質量分析計にはパルスカウンティングシステムの搭載された英国製の高性能分析計が用いられている(商業化された同じ型の製品が世界各地に納入されており、それらの間に原理的な性能差はない)。ブランクレベルの低さや同位体比の精度は一流であると聞く。また、上述したLaser法やCrushing法も日本で始められている(例、[16, 19])。

年代測定(Ar-Ar法)を行っているのはDr. Turner (Manchester Univ), Dr. Bogard (NASA), 兼岡さん(東京大学)のところである。また、HohenbergやTurnerのところではI-Xe法が行われている。世界的に見ても現在地球外物質を対象としてAr-Ar年代測定を行っているところはきわめて限られている。その理由として、隕石などのおおよその年代は明らかになり、現在行われる年代測定の目的が詳細な年代差をみようとする方向になっているためと、Ar-Ar年代測定に不可欠な中性子照射の施設や放射性物質の取り扱いが厳しく、扱いが厄介なためである。しかし隕石などの衝突やその他の熱史に関する情報を得るためには非常に有効で、まだまだ使い道は非常に多い。微量分析はTurnerのところが進んでおり、Laserを用いてmgオーダーの試料分析を行っている[22]。

[Performance]

微小試料の必要量は抽出系のブランクガス量に大きく依存する。“通常”の(グラム単位の試料が溶かせるような外熱式の)るつぼの場合、ブランク量は良くても ^{84}Kr で $10^{-14}\text{cm}^3\text{STP}$ 、 ^{132}Xe で $10^{-15}\text{cm}^3\text{STP}$ のオーダーである(例、[21])。希ガスの中で最も存在度の低いXeの場合を例にとり限界量を検討する。炭素質コンドライト隕石の ^{132}Xe 量がおおよそ $10^{-9}\text{cm}^3\text{STP/g}$ なので、mgオーダーの試料でブランクが

ほぼ問題にならない分析が可能である。しかし、試料がAchondrite例えばEucriteならば ^{132}Xe 量はおおよそ 10^{-11} - $10^{-12}\text{cm}^3\text{STP/g}$ なので、最低数100mgは必要である。微小試料専用の小さなつばやレーザを使うことにより必要最低量を減らすことは可能である。しかし、ガス量の少ない試料に関しては測定されるXeのどの程度の割合が地球大気起源のものか、ということが問題になってくる。この問題は試料量を増減させても本質的には解決できない。同位体比は ^{132}Xe が $10^{-12}\text{cm}^3\text{STP}$ 程得られたとして $^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 比が5%, $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 比が1%程度の精度で測定できる(例, [21])。 ^{124}Xe は ^{132}Xe の0.5%程度しか存在しない。従って、質量分析計で「あるかないか」がわかる限界($10^{-16}\text{cm}^3\text{STP}$)のわずかに1-2桁多い量で定量分析をしなければならない。

次にAr-Ar年代測定について検討する。測定するのはKやCaから中性子照射により生成されるArを含めてのAr同位体比なので、その限界は極微量のAr測定と同じである。 10^{-14} から $10^{-15}\text{cm}^3\text{STP}$ ぐらいまでのArなら測定できるとして、試料のKが普通隕石程度(数100 ppm程度)なら1 mg以下(数100マイクログラム程度)の試料で年代測定が可能である。ただし段階加熱法を用いる場合には、もう少し試料が必要である(Ar-Ar年代測定に関しては、パルスカウンティングシステムなどを用いての極微量の希ガス測定と同じほどの条件では行われていないので、それを行うだけでも精度や測定限界はさらに向上する筈である)。年代精度は、Ar量との兼ね合いだが、0.1%程度(10⁶年)までは可能である。

3-2 窒素

地球外物質の高感度分析が可能な実験室は海外に4箇所、日本には2箇所ある。Static方式で窒素同位体比を行っているのはDr. Pillinger (Open Univ)[23], Dr. Pepin (Minnesota Univ), Dr. Marti (UCSD), Dr. Murti (Physical Research Laboratory,

Ahmedabad), 杉浦さん、それに阪大の著者のところである[15]。Pillingerのところは窒素に限らず炭素や水素も高感度測定が可能であり、軽元素安定同位体分野の中心的存在である。Dr. Clayton (Chicago Univ) と Drs. Epstein, Kerridge (UCLA)のところでもDynamic方式の分析が可能である。この他にGC/IRMSを使った炭素質コンドライト中の有機物の窒素・炭素・水素同位体比の研究も見る(例, [24])。また、窒素はある程度以上(>100ppm)の窒素・炭素濃度を持つ物質ならばSIMSで同位体分析ができる。Dr. Zinner (Washington Univ)がその先駆者である(例, [6])。同位体分析精度も最近ではStatic方式のもの(0.5-1)に肉薄している(2)している(但し、SIMSの場合、今のところ CN^- という形のイオンでしか窒素は測定できないので、炭素に富んだホスト鉱物でないと分析が難しいらしい)。日本では杉浦さんがSIMSによる隕石中のC, N同位体の研究を進めている。

窒素に限らずガス元素は1種類だけの同位体分析では情報を解釈しにくい場合が多い。何種類か組み合わせてオンライン分析すると情報量は飛躍的に多くなる(質量数や化学的屬性というパラメータを含んだ情報を得ることになるからである)。窒素は有機3元素(H, C, N)の中では N_2 が安定であるため比較的化学的に不活性なので、Static分析が行いやすい。多くの研究室では希ガス同位体を同時に測定できる(Pepin, Marti, Murtiの研究室では希ガスをフルセット、日本の2研究室ではNeとArの同位体分析ができる)。ただし、希ガス専用分析計に比べると希ガス同位体の分析精度・感度は落ちる。最近では希ガス同位体分析に広く用いられている英国製の質量分析計が窒素同位体分析にも導入され始めている。これにより、窒素同位体比のとともに同時測定できる希ガスの分析精度も向上していくのではなかろうか。Pillingerのところでは炭素・窒素同位体比のオンライン分析ができる。

Dynamic方式の分析を行えるところでは(試料はgram単位必要だが)基本的にはH, C, Nのオンライン分析が可能である。

[Performance]

一度のStatic同位体測定に1 nanogram (≈ 30 picomole $N_2 \approx 10^{-6}$ cm³STP N_2)程度の窒素量が必要である[15]。これで約1‰の精度で同位体分析ができる(これは阪大の場合、Pillingerのところではもう少し良くて0.5‰程度の精度らしい[23])。抽出系のブランクレベルは通常0.5nanogram以下である。炭素質コンドライト隕石(CI, CM)は1000ppm程度の窒素濃度を持つので、0.1-1mgあれば細かいステップの段階燃焼法を用いた分析も十分可能である(通常10-20ステップに分けて測定する)。Eucriteの場合、窒素濃度は0.1 ppmのオーダーである。これに0.1-10ppmのコンタミネーションが付加されるので量的にマイナーな固有窒素成分と区別するために細かく段階燃焼法を用いることが重要である。各ステップで抽出される窒素量はしばしば0.01ppmを下回るので、試料量は最低でも100mg必要である(例、[27])。

3.3 炭素

炭素同位体比分析は地球試料の研究分野では非常に人口が多いが、地球外試料の分野においては世界的に人が少ない。Static方式による高感度分析装置が実際に稼働しているのは唯一Pillingerのところだけである[8, 9, 10]。日本では杉浦さん・比屋根さんのところでStatic炭素同位体分析装置が完成して稼働準備が整いつつあると聞く。Dynamic方式の分析はEpstein, Kerridge, Pillingerのところで行える。この他、炭素質コンドライト中の有機物に特化して研究を進めているところが数カ所ある。炭素がContaminationを非常に強く受けやすいことや研究人口が少ないこともあり、地球外試料の炭素

同位体に関しては詳しいことはまだわかっていないというのが実状である。ガス元素の中ではメジャーな元素であるし、生命・有機物の起源等の問題にも関わる重要な元素なので需要は確実にある。今後、Static質量分析計、SIMS([6, 7])やGC/IRMS([11])など様々な分析装置の発達に伴い研究が進むであろう。

[Performance]

Static同位体測定法では10nanogram($\approx$ nanomole CO_2)の炭素の同位体比を約1‰の精度で同位体分析ができる[10](但し、上述したようにこのタイプの分析装置が実際に稼働しているのは世界でたった1カ所である)。感度は窒素のStatic分析の場合より1桁悪いが始原隕石中の炭素量は窒素の約10倍なので、結局必要試料量は同じ(0.1-1mg)である。分化隕石の場合は研究例が少なくあまり定かではないが、火星隕石(Iherzolitic shergottite)の場合で炭素濃度は10 ppmのオーダーであり、4mgの試料量で同位体分析されている[28]。Dynamic同位体測定法の場合、感度は2-3桁悪いので、始原隕石で100mg、分化隕石で1-10gramの量が必要ということになる。GC/IRMSはStatic方式と(Conventionalな)Dynamic方式の中間の感度を持つ。分化隕石でも100 mg程度あれば分析が可能なのである。結局、希ガスや窒素の場合と同じ程度の試料量で同位体分析ができることになり、今後ガス元素同位体を総合的に分析するようなケースで活躍するのではなかろうか。

炭素同位体分析において、感度の問題をクリアしたとして、実り多い成果を得るためには多くの隕石にかぶってくる10-1000 ppmレベルの地球起源有機炭素の影響(例、[8, 9])をどうやって回避するかを真剣に考えなければならない。一つの手は全岩分析はあきらめて、炭素が明らかに濃集している部分を局所分析法(SIMSやレーザ法)で見る、と

いうのがある。炭素を構成元素とする鉱物(GraphiteやCohenite)が存在すれば、それらを見ればよい。また、炭素は親鉄元素なので、金属相があるような試料では有望である(但し、これらの鉱物中の炭素同位体比は全岩炭素同位体比と必ずしも一致しないので、全岩分析とは違った情報が得られる場合もある)。

3.4 水素

Dr. Pillinger[25], Drs. Robert, Javoy (Univ Paris VII)[26], Dr. Epsteinのところで同位体分析ができる。全てダイナミック測定方法である。炭素同位体同様非常に小所帯である。残念ながら日本では地球外物質のD/H比に関するデータを出している研究室はない。最近Washington UnivのSIMSを用いた非平衡普通コンドライト隕石の研究でD/H比の異常が報告されたりしている。

[Performance]

Dynamic測定では100-1000 nanomoleの H_2 あるいは H_2O が必要である[25, 26]。これで約5‰の精度でD/H比を分析できる。炭素質コンドライト隕石(CI, CM)は1wt% (H_2 に換算して 5×10^{-3} mole)程度の水素濃度を持つので、10 mgあれば段階加熱法を用いた分析が可能である。分化隕石がどの程度の水素量を持つのかは定かではない。相当な熱変成を経たタイプ6の普通コンドライト隕石で約10ppm程度と報告されている[26] (但し、同位体比は地球のコンタミと全く同じ値を示しているのので、本当に隕石の固有成分を見ているのかどうか著者は判断をつけられないでいる。10ppm以下である、という程度の表現が妥当だろう)。分化隕石等における固有成分を見るにはやはり1gram以上の試料が必要なのではなかろうか。水素の場合、感度の問題もさることながら、明らかに炭素と同じ程度のシビアなContaminationが問題となっている。

4. まとめ——サンプルリターン試料の分析に向けた課題

4.1 最低限必要な試料量

サンプルリターンが実現した場合、結局、何ミリグラムの試料が回収できれば一通りの同位体分析が可能であろうか？

始原的隕石のような揮発性元素に富む物質の場合をまず考える。希ガス、窒素同位体測定用に各1ミリグラム、また、同じく希ガス用ながら年代測定用に1ミリグラムが必要である。炭素・水素の同位体をConventionalな質量分析計で測定する場合は各10ミリグラムが必要である。合計で試料量が>20mgあれば、一通りの同位体分析が可能となる計算である。始原的試料(つまりC, H, N濃度の高い試料)の場合、水素・炭素はSIMSによる同位体分析が相当な精度で可能になっているはずなので、最低限必要試料量を20 mgから減らすことは可能であろう。希ガス、窒素同位体測定は各1ミリグラムで原理的に可能と上で述べたが、この記述には試料の不均質性に対する考慮が抜けている。隕石には $< \mu m$ ($< 10^{-3}$ mg) から $> mm$ (> 10 mg) までの様々な大きさの鉱物、あるいは組織が存在する。平均的な全岩同位体分析値を得るためには、あるいは、試料中にどのような同位体成分がどの程度存在するのかをまず縦断的に知るためには、少なくとも鉱物・組織単位よりは多くの試料量、つまり、>10mgを用いて分析した方が安全である。

分化隕石状の揮発性元素が乏しい試料の場合は、希ガス・窒素・炭素同位体測定用に各100mgが必要である。ただし、炭素同位体に関しては高感度測定に向けた技術開発(たとえばStatic法やGC/IRMSによる安定した分析)が進んでいたら、としての話である。おそらくは、同様の技術開発が進めば、水素同位体測定も同程度の試料量で可能になるのではなかろうか。結局、分化惑星物質における満足

なガス型元素同位体測定には数100mg～1g程度の試料量が必要となる。

[問題点]

現状でガス元素同位体をフルセット測定する場合に、各元素用に試料を用意するのは如何にも無駄が多い。各元素専用ラインの場合、例えば、炭素を測定するときに大量の希ガス・窒素もいっしょに抽出されてはいるのだがそのまま測定されることなく排気されてしまう、といった無駄が生じてしまう。もし同じ抽出ガスを用いてガス元素全ての同位体比を分析することができたら必要な試料量は場合によっては1/4に減らすことができる(全ての元素が同じ最低必要量の試料で測定可能であるとして、の場合である)。試料量の問題だけではない。全く同じ試料は2つとは存在しない。また、全く同じ条件でガスを抽出できるわけでもない。バラバラの分析装置を用いたデータでは、複数のガス元素同位体を組み合わせた精密な議論というのが行いにくい。もちろん各元素専用ラインがほとんどである現状には理由がある。それは、純化プロセス(質量分析計にガスを導入する前に目的とするガス種以外の不純物を除去するプロセス)が各元素で全く異なる。また、必要とされる質量分析計のタイプも必ずしも同じではない。しかし、抽出炉の先に純化ラインと質量分析計が各2(本)台程度は必要ではあるが(要するに多少のお金はかかるが)、同じ抽出ガスを用いたガス型全元素のオンライン分析はやる気にさえなればできないことではない。もちろん必ずしも直接比較が可能なわけではないのだが、同時測定可能なガス元素の種類、必要な濃度といった限られた何点かでは現状のSIMSに勝る測定システムが作れると思う。

4.2 地球起源成分に対する配慮

サンプルリターンは地球起源成分の影響を根本

的に避け得る数少ない機会である。例えば、試料の回収してから保管し、質量分析計につながった抽出装置へ導入するまで試料のまわりを一貫して真空中に保ったままにする、などの対策が取れば理想的である。上記の対策が「理想的」ではあるが、実現するのは必ずしも簡単ではないかも知れない。そこで、条件を絞り込み、最も効率よく試料を保管するにはどうすればよいのであろうか？換言すると、何が保管時に最も悪影響を与えるのであろうか？実は明確には答えられない。それは、「コンタミの科学」を十分には進めていないからである(あまり前向きな科学ではないので人が積極的にやりたがらないのはある程度やむを得ないところである)。今得られている知見、特に南極隕石や砂漠隕石を用いた研究を行ってあるいは聞いて私が考える最大の悪要因は、「温かい水」ではないかと思う。「温かい水」が隕石中の鉄を含む鉱物と反応するとMagnetiteなどの吸着活性度の高い相がしばしば作られる(多くの惑星物質は地球表層よりは還元的な環境にあったので、地球表層におかれると容易に酸化されてしまう)。この相に有機物・大気(窒素・希ガス)が大量に付着するのではなかろうか。また、天然の「温かい水」には炭酸や硝酸が溶解しており、これらが更に試料と反応してコンタミを増幅する結果となるのではなかろうか。

結局、試料を一度も水・水蒸気に触れさせないようにするのが試料回収・保管上の最も重要な点ではなかろうか。水は試料に強力に吸着されるので一度触れると簡単には除去できない。保管時はもちろん、地球大気に再突入してから回収されるまでの間も完全な乾燥状態に保ちたい。回収カプセルを完全な真空中に保つのが難しい場合は、回収されるまでカプセル内を吸着されにくい不活性ガス(He等)によって満たし、大気圧よりやや高い状態に保ち大気(水蒸気)の侵入を防ぐような仕掛けがあるとかなり理想的な試料回収が行えるのではなか

ろうか。

謝辞

この記事を書くにあたって、東京大学の兼岡一郎氏、三浦弥生氏、杉浦直治氏にそれぞれ年代測定、希ガス測定、SIMSによる局所分析について取材させていただいた。ここに深い感謝の意を記す。

参考文献

- [1] Turner G., 1988: Dating of secondary events. in *Meteorites and the Early Solar System* (J. F. Kerridge and M. S. Matthews, Eds.). pp. 276-288. Univ. Arizona Press, Arizona.
- [2] Caffee M. W., Goswami J. N., Hohenberg C. M., Marti K. and Reedy R. C., 1988: Irradiation records in meteorites. in *Meteorites and the Early Solar System* (J. F. Kerridge and M. S. Matthews, Eds.). pp. 205-245. Univ. Arizona Press, Arizona.
- [3] Kerridge J. F., 1993: Long term compositional variation in solar corpuscular radiation: Evidence from nitrogen isotopes in the lunar regolith. *Rev. Geophys.* **31**, 423-437.
- [4] Pillinger C. T., 1984: Light element stable isotopes in meteorites - from grams to picograms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2739-2766.
- [5] Anders E. and Zinner E., 1993: Interstellar grains in primitive meteorites: Diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics* **28**, 490-514.
- [6] Hoppe P., Amari S., Zinner E., Ireland T. and Lewis R. S., 1994: Carbon, nitrogen magnesium, silicon and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite. *Astrophys. J.* **430**, 870-890.
- [7] Mostefaoui S., Hoppe P., Zinner E., and El Goresy A., 1997: In situ study of graphite with molecular cloud isotopic signatures in a chondrule-free clast from an L3 chondrite: textures, assemblages, and hydrogen, carbon, and nitrogen isotopic compositions. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, A94. (Abstract)
- [8] Grady M. M., Wright I. P., and Pillinger C. T., 1989: A preliminary investigation into the nature of carbonaceous material in ordinary chondrites. *Meteoritics* **24**, 147-154.
- [9] Swart P. K., Grady M. M., and Pillinger C. T., 1983: A method for the identification and elimination of contamination during carbon isotopic analyses of extraterrestrial samples. *Meteoritics* **18**, 137-154.
- [10] Carr R. H., Wright I. P., Joines A. W. and Pillinger C. T., 1986: Measurement of carbon stable isotopes at the nanomole level: a static mass spectrometer and sample preparation technique. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **19**, 798-808.
- [11] Sharp Z. D. and Cerling T. E., 1996: A laser GC-IRMS technique for in situ stable isotope analyses of carbonates and phosphates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2909-2916.
- [12] Hohenberg C. M., 1980: High sensitivity pulse-counting mass-spectrometer system for noble gas analysis. *Rev. Sci. Instrum.* **51**, 1075-1082.
- [13] Nier A. O. and Schlutter D. J., 1992: Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating. *Meteoritics* **27**, 166-173.
- [14] Boyd S. R., Wright I. P., Franchi I. A. and Pillinger C. T., 1988: Preparation of sub-nanomole quantities of nitrogen gas for stable isotope analysis. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **21**, 876-885.

- [15] Yamamoto T., Hashizume K., Matsuda J. and Kase T., 1998: Multiple nitrogen isotopic components co-existing in ureilites. *Meteoritics* (in press).
- [16] Nagao K. and Abe T., 1994: Application of laser to spot analysis of noble gases in primitive meteorite. *J. Mass Specrom. Soc. Jpn.* **42**, 35-48.
- [17] Franchi I. A., Wright I. P., Gibson Jr. E. K., and Pillinger C. T., 1986: The laser microprobe: A technique for extracting carbon, nitrogen, and oxygen from solid samples for isotopic measurements. Proc. Sixteenth Lunar Planet. Sci. Conf., *J. Geoph. Res.* **91**, D514-D524.
- [18] Nichols Jr. R. H., Hohenberg C. M., Kehm K., Kim Y. and Marti K., 1994: I-Xe studies of the Acapulco meteorites: Absolute I-Xe ages of individual phosphate grains and the Bjurböle standard. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2553-2561.
- [19] Okazaki R., Takaoka N., Nakamura T., and Nagao K., 1997: Studies of noble gases in E chondrites by in vacuo crushing and stepwise heating experiments. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, A102. (Abstract)
- [20] Wieler R., Anders E., Baur H., Lewis R. S. and Signer P., 1991: Noble gases in "phase Qs": Closed-system etching of and Allende residue. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1709-1722.
- [21] Miura Y. N., Nagao K., Sugiura N. Sagawa H., and Matsubara K., 1995: Orthopyroxenite ALH84001 and shergottite ALH77005: Additional evidence for a martian origin from noble gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2105-2113.
- [22] Gilmour J. D., Ash R. D., Hutchison R., Bridges J. C., Lyon I. C. and Turner G., 1995: Iodine-xenon studies of Bjurböle and Parnallee using RELAX. *Meteoritics* **30**, 405-411.
- [23] Wright I. P., Boyd S. R., Franchi I. A. and Pillinger C. T., 1988: Determination of high precision nitrogen stable isotope ratios at the sub-nanomole level. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **21**, 865-875.
- [24] Engel M. H. and Macko S. A., 1997: Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265-268.
- [25] Morse A. D., Wright I. P. and Pillinger C. T., 1993: An investigation into the cause of memory effects with the conversion of H₂O to H₂ for D/H measurement. *Chem Geol.* **107**, 147-158.
- [26] Robert F., Javoy M., and Halbout J., 1987: Hydrogen isotope abundances in the solar system. Part I: Unequilibrated chondrites; Part II: Meteorites with terrestrial-like D/H ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1787-1805; 1807-1822.
- [27] Miura Y. and Sugiura N., 1993: Nitrogen isotopic compositions in three Antarctic and two non-Antarctic eucrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **6**, 338-356.
- [28] Grady M. M., Verchovsky A. B., Wright I. P., and Pillinger C. T., 1997: The light-element geochemistry of Yamato 793605. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, A51. (Abstract)