特集「地球外物質の分析」 質量分析法による 新しい年代測定法の開発

平田岳史1

道ばたに転がっている石は何年前にできたもの だろう.我々が住んでいる日本列島や世界各地の 大陸はいつごろからあるのだろう、そして、地球 や月,太陽,さらには,太陽系や銀河・宇宙は, いつごろから存在しているのだろう、こうした、試 料の"年代"に関する情報は、地球上での地質学的 イベントを解明する上で、また、太陽系進化のモ デルを構築する上でも、最も基本的かつ重要な制 約条件を与えるパラメータの一つである、こうし た年代情報はどのようにして得られるのであろう か、地球の年齢を例にあげると、これまでに様々 な方法により見積りがなされてきた. 紀元前120~ 150年には既にヒンズー教書に地球の年齢として, 1,972,949,091年が与えられており、また聖書から は、およそ5.500年から9.000年程度であろうという 推定がなされている.1800年代に入ると、地球や 太陽の冷却速度、地球・月系の潮汐効果、水星の 離心率の変化などの物理的な手法にくわえ、海水 中の硫黄, 塩素, ナトリウムなどの化学組成の変 化といった化学的な推定、さらには石灰岩の生成 速度や堆積物の厚さなどの地質学的な手法を用い て、科学的に年代を推定する試みが行われたが、 それでも地球の年齢として報告されたのは短いも ので数千万年、そして長いものでは1兆年という、 およそ5桁も広がったものであった[1].地球や太 陽系の年齢に関して、信頼性のある年代データが 報告されはじめたのは1920年代以降のことである. このころになると、ウランやトリウムの原子核壊

変を利用した放射年代測定法(U-He法やU-Th-Pb法) が実用化され、地球の年齢として45.5億年という 値が受け入れられるようになった. それ以降, さ まざまな放射年代測定法が実用化され、多種多様 の地球科学試料から高精度な絶対年代データが決 定できるようになった.現在では、分析機器の進 歩、特に、真空技術、エレクトロニクス技術の急 速な進歩にともない、年代情報の精度は飛躍的に 向上してきた(しかしながら、ヒンズー教書に示さ れた1,972,949,091年という年代精度には遠く及ん でいないが). 地質試料から得られた絶対年代情報 は、地球の大陸の形成・分裂の速度や、大規模な 火成活動に関する詳細なデータを提供し、あるい は、隕石から得られた精密年代データは、太陽系 進化の基本的な年代情報として組み込まれた. さ らに、1970年代に入ると、アポロ計画により地球 に持ち帰られてきた月試料から、高地が古く(39~ 45億年)、海が若い(32~39億年)ことが明らかにな るとともに、39.5億年前に激しい隕石集積の時期 (いわゆるTerminal Cataclysm)があったことなども明 らかとなったが、ここでも放射年代情報は重要な 役割を演じた.本論文では、太陽系進化を考える 上で重要ないくつかの放射年代測定法を紹介する. しかしここでは、実用化の進んだ年代測定法(例え ば、ウランー鉛法、ルビジウムーストロンチウム 法、カリウムーアルゴン法、サマリウムーネオジ ム法など、これらの年代測定法については文献[2, 3]を参照いただきたい)には触れず,近い将来,全

1東京工業大学理学部

く新しい地球科学的知見を提供すると期待される 新しい年代測定法(レニウムーオスミウム法,マン ガンークロム法,ハフニウムータングステン法,ニ オブージルコニウム法)を取りあげる.

1. 放射年代測定法

放射年代測定には、不安定な原子核が安定な原 子核に変化する現象を利用している.その原子核 壊変の早さは、恒星内部の高温・高圧といった特 殊な環境を除けば,一定であると考えてよいため, 親核種の量と、壊変してつくられた娘核種の量が 測定できれば、年代情報が引き出せる、壊変する 親核種の半減期により、年代決定可能な年代レン ジが決まり、また親元素(壊変する同位体を含む元 素)と娘元素(壊変による付加を受ける同位体を含む 元素)の化学的性質に応じて、年代測定可能な試料 の種類や年代の"意味"が決まる.同一試料に異な る年代測定法を適用した場合、年代値が異なって くる場合があるが、それは年代測定法がリセット されたイベント(例えば試料がマグマから結晶固化 した時点や、加熱により試料が同位体的に均一に なった時点など)が異なるためである、そこで、複 数の年代情報を組み合わせることによって、より 詳細で厳密な地球科学的議論が可能となるのであ る.

Re-Os法

レニウムーオスミウム法(Re-Os法)は、¹⁸⁷Reのβ 壊変(半減期4.5×10¹⁰年)による¹⁸⁷Osの同位体組成変 化を利用した年代測定法である.従来の年代測定 法の多くが珪酸塩相と親和性の高い元素(親石性元 素)を利用した年代測定であるのに対し,Reは金属 相や銅(硫化物)と,そしてOsは金属相と親和性が 高いことから,Re-Os法は,金属質試料や硫化鉱床 などから直接年代情報を引き出せる唯一の年代測 定法となっている.また,ReやOsは,ともに難揮 発性元素であり,太陽系平均化学組成をもつガス から最も早く高温で固体として凝縮する元素の一 つであり,かつて高温であった太陽系形成初期の 年代学を進める上でも重要な年代測定法である.

正確なRe-Os年代を決定するには、正確なOs同 位体組成を分析することが必要となる. しかしOs は、酸化数が容易に変化する、容器の内壁に吸着 されやすい,酸化物(OsO4)の揮発性が高い(空気中 の酸素で酸化されてしまう)など、化学的性質が複 雑で取り扱いが難しい上、質量分析を行う際にイ オン化が難しい元素(主としてイオン化ポテンシャ ルが高いため)であり、年代測定法としての実用化 は遅れていた、1980年代後半になると、ナノグラ ム(lng = 10°g)レベルのOsを取り扱う化学処理技 術が開発され、そして1990年になると、当時一般 的な同位体分析法として広く普及していた質量分 析計(表面電離型質量分析計)を用いてOs同位体分 析を行う技術(負イオン質量分析法, NTIMS法)が 開発されるに至り、Re-Os法は加速的に地質試料に 対して応用されるようになった. 最近ではOsを数 ppb (1ppb = 1ng/g)しか含んでいない珪酸塩岩石試 料についてもRe-Os法年代が報告されるようにな り、テクトニクスやマントル-核間の物質化学的な 相互作用についての詳しい議論も進められている. また,鉄隕石などのようにRe・Osを比較的高濃度 含む試料については、年代誤差1,000万年(10 Ma) という高制度Re-Os年代データも報告されるように なった[4, 5]. Re-Os法は、年代精度の上では実用 段階に入った年代測定法であるといえるが、まだ 問題点も残されている。例えば、ある種の鉄隕石 グループのRe-Os年代データについては、報告者に よって年代値に違いがあり(例えば、Shenら(1996) とSmoliarら(1996)は同一グループの鉄隕石に対し て最大で100Ma異なった年代値を報告している), Os分析の難しさを如実に表している. また, 絶対

年代を計算する上で不可欠となる親核種(187Re)の壊 変定数に大きな不確定性があることや、鉄隕石の 中で最も始源的であるIAB鉄隕石(プリミティブ・ エコンドライトと呼ばれている)に対して, 殆ど年 代データが出されていないこと、さらには、隕石 間でのRe/Os存在比の分別の機構が明らかになって いない、などの問題も残っている。特にRe/Os存在 比の分別機構が明確になっていないという問題は、 Re-Os年代の意味、つまり、得られた年代がどうい うイベントを反映したものなのかを明確に示せな いという問題を含んでおり、年代精度に相応した 基礎データの蓄積が急務であろう.また、Osの同 位体分析法についても全く問題がないわけでもな い.現在出されている高精度Os同位体情報の殆ど は、負イオン質量分析計(NTIMS)と呼ばれる質量 分析法により測定されたものであるが、この分析 法は従来の質量分析法と比較して1~2桁も同位体 分析精度が向上している. このため, NTIMS法に より得られた同位体データの信頼性(確度)を、他の 独立した分析法により検査することが事実上でき なくなっている.同位体分析精度の向上にともな い、得られる年代精度も高くなるため、同位体分 析データの信頼性や確度には細心の注意を払う必 要があるが、現時点では、匹敵する同位体分析精 度が得られる分析法がないのが現状である.現在. 東工大の研究グループでは、負イオン質量分析計 とは異なる分析手法により、高精度Os分析法の開 発を進めている.これまでに,ようやくNTIMSと 同等の同位体分析精度を得ることができ、NITIMS 法により報告されている同位体データの信頼性の 評価を行うとともに、NTIMS法では実現できない 局所Os同位体分析法の確立を進めている.

またRe-Os法は、U-Th-Pb法とともに原子核宇宙 時計として、銀河や元素合成に関する年代情報を 提供し得る年代測定法であると期待されている。 隕石試料に対してRe-Os法を適用すると、試料の年 齢とともに、試料が形成された時点(太陽系形成時) でのOs同位体組成がわかる.このOs同位体データ から、銀河の年齢を推定することができる[6].親 核種である¹⁸⁷Reは、r過程でつくられる(図1)と同時 に、半減期450億年で壊変し¹⁸⁷Osとなる.¹⁸⁷Reの生 成速度をP_{187Re}で表すと、Reの生成と壊変の量は次 式で表される.

$$\frac{dN_{1s7_{Re}}}{dt} = P_{1s7_{Re}} - \lambda N_{1s7_{Re}}$$
(1)

ここで,λは¹⁸⁷Reの壊変定数である.また,¹⁸⁷Reの 壊変により生成される¹⁸⁷Osの量は次式で与えられ る.

$$\frac{dN_{1s\sigma_{\rm OS}}^*}{dt} = \lambda N_{1s\sigma_{\rm Rc}}$$
(2)

ここで、**P**_{INRe}は銀河の進化とともに経時変化するパ ラメーターであるが(恒星の生成速度に依存する), ここでは簡単のために時間によらず一定の値を持 っていたと仮定する.**P**_{INRe}を定数として取り扱い, 上式を連立させて解くと次式を得る.

$$\frac{N_{1STOS}^*}{N_{1STRe}} = \frac{\lambda T}{1 - e^{-\lambda T}} - 1$$
(3)

隕石による測定では、45.6億年前の太陽系形成時 の¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os比が決定できる.従って、太陽系形成 時に存在していた¹⁸⁷Osのうち、どれだけが¹⁸⁷Reの 壊変により生成されたかを調べることができれば、 元素合成時から、太陽系が形成されるまでに何年 が経過したかが計算できる.この年代が、元素合 成から太陽系形成までの時間差、広い意味では銀



図1 質量数185近傍の核種表 横軸に中性子数,縦軸に陽子数を プロットしてある.太枠で示した元素が安定同位体.¹⁸⁶Osおよ び¹⁸⁷Osはr過程から遮蔽されている.

河の年齢となる.今,太陽系形成時の¹⁸⁷Osの量を 次式で定義する.

$$N_{187_{0}} = N_{187_{0}}^{s} + N_{187_{0}}^{*}$$
(4)

右辺第二項は、¹⁸⁷Reの壊変により生成される¹⁸⁷Os である.右辺第一項は、¹⁸⁷Reの壊変によらない¹⁸⁷Os であり、これはs過程により生成された¹⁸⁷Osの量と なる(s過程では¹⁸⁷Reは生成されない).s過程で生成 された¹⁸⁷Osの絶対量を決定するのは難しいため、こ こでは、¹⁸⁶Osとの比として議論を進める.¹⁸⁶Osは、 s過程でのみ生成される核種である(図1).したがっ て、太陽系に存在している¹⁸⁶Osは、そのままs過程 により生成された¹⁸⁶Osであると考えてよい.s過程 では、生成される核種の量は、その核種の反応断 面積(反応のしやすさ)に反比例する.従って、¹⁸⁶Os と¹⁸⁷Osの生成量(N₁₈₅₀およびN₁₈₅₀)は、

$$\frac{N_{1sr_{Os}}^{s}}{N_{1sr_{Os}}} = \frac{\sigma_{1sr_{Os}}}{\sigma_{1sr_{Os}}}$$
(5)

あるいは,

 $N_{135}\sigma_{135}\sigma_{135}\sigma_{137}$ (6) で表される.ここで、 $\sigma_{ist_{Ok}}$ 、 $\sigma_{ist_{Ok}}$ は、それぞれ^{ist}Os および¹⁸⁷Osの反応断面積(中性子捕獲断面積)であ る.この式からs過程で生成された¹⁸⁷Osの量を推定 し、隕石の分析から45.6億年前のトータルの¹⁸⁷Osの 量を見積もる(実際には絶対数は分からないので, 全て¹⁸⁶Osとの比で議論する)ことにより、(4)式から、 太陽系形成時までに¹⁸⁷Reの壊変により生成された ¹⁸⁷Osの量が推定でき、(3)式からそれに必要な時間 が計算できる. 隕石から得られた太陽系形成時の ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os比および核反応断面積σから計算すると、 元素合成が継続していた時間Tは、およそ200億年 となる.この値は,元素合成が均一合成である(P が一定)と過程したものであり、もし元素合成が単 一元素合成(Sudden Synthesis, 元素合成が連続的に 起こったのではなく、元素合成がある時間に集中 して起こったとするもの)であった場合は、元素合 成から太陽系が形成されるまでの時間差は、最小 値,およそ100億年となる.このように,Re-Os法 により計算される"元素の年齢"には,元素合成速 度(P)をどのように見積もるかによって最大100% の誤差が入る.そこで,ウランートリウムー鉛法 (U-Th-Pb法)やヨウ素-キセノン法(I-Xe法),さら には後で述べるニオブージルコニウム法(Nb-Zr法) のようなさまざまな原子核宇宙時計を組み合わせ ることが重要となる.複数の年代測定法により年 代を決定することにより,元素合成の年代精度が 向上するとともに,太陽系形成前の分子雲の進化 についての物質科学的進化についても議論を拡張 できる.

年代測定ができる時間レンジは、年代測定法の 親核種の半減期と深く関係している. ここで述べ たRe-Os法や、ウラン-鉛法、ルビジウム-ストロ ンチウム法(Rb-Sr法)などは親核種の半減期が7~ 480億年もあるため、太陽系物質の絶対年代を測定 する場合に有用な壊変系となる、これに対して半 減期が短いものは、試料の絶対年代を決定するこ とはできないが、親核種の壊変速度が大きい分だ け娘核種の同位体成長速度が早く、より時間分解 能が高い年代測定法となる.これから述べる3つの 年代測定法(Mn-Cr法, Hf-W法, Nb-Zr法)は,いず れも半減期が5~50 Maの"短い"半減期をもつ原子 核(現在はなくなってしまっているので消滅核種と よばれている)を利用した年代測定法である.表1 に消滅核種を用いた年代測定法をまとめた、この 表には、親核種が合成される元素合成過程ととも に、太陽系形成時での存在量(隕石の分析による)も 記した.

Mn-Cr法

マンガンークロム法(Mn-Cr法)は、⁵⁵Mnの原子核 壊変(電子捕獲,半減期370万年)による⁵⁵Crの同位 体組成変化を利用した年代測定法である[8].半減

表1年代測定法として重要な短寿命核種

核種	半減期	太陽系形成時の存在量	元素合成過程
²⁶ Al	1.07 Myr	²⁶ Al/ ²⁷ Al=5.0×10 ⁻⁵	hot H-burning
⁶⁰ Fe	2.2	⁶⁰ Fe/ ⁵⁶ Fe=1.6×10 ⁻⁶	s-process
¹³⁵ Cs	3.3	¹³⁵ Cs/ ¹³³ Cs=3	s-process
⁵³ Mn	5.3	⁵³ Mn/ ⁵⁵ Mn=4.4×10 ⁻⁵	equilibrium
¹⁰⁷ Pd	9.4	107 Pd/ 108 Pd= 2.0×10^{-5}	s-process
¹⁸² Hf	5.3	182 Hf/ 180 Hf= 3×10^{-4}	s-process
¹²⁹ I	23.1	129 I / 127 I =1.0×10 ⁻⁴	r-process
⁹² Nb	36	⁹² Nb/ ⁹³ Nb=2.0×10 ⁻⁵	p-process
²⁴⁴ Pu	118	244 Pu/ 238 Pu=7×10 $^{-3}$	r-process
¹⁴⁶ Sm	149	¹⁴⁶ Sm/ ¹⁴⁴ Sm=7×10 ⁻³	p-process

Cameron [7]を一部改定

期が短いため、53Mnが残っていた太陽系形成初期 の精密な年代決定が可能である. ³³Mnは, 鉄近傍 元素とともに超新星爆発時の平衡過程(e過程)によ り合成される。³³Mnは大型の恒星が超新星爆発す る際につくられるが、半減期が短いため、いかに して素早く太陽系に取り込むかが問題となる. OB Associationのように星形成の活動が激しい領域で の超新星の爆発により、スーパーバブルが膨張し、 分子雲の密度差(濃淡)が発達し、太陽系星雲の母 体となった分子雲がつくられる.星間内のスーパ ーバブルに対して鉄近傍元素を供給する超新星爆 発が、どのようなタイムスケールで進化してきた のかを調べるのにこの年代測定法は重要となる. Mn-Cr年代測定法は、コンドライト物質において は年代データの報告はなされていないが、鉱物間 でMn/Cr存在比が大きく分別しているエンスタタイ トおよびパラサイトについてはアイソクロン年代 が定義されている. Mn-Cr法により正確な年代が 決定できているパラサイトについては. Re-Os法に よる年代決定の試みも行われており、年代値を比 較することにより、正確な¹⁸⁷Reの半減期を決定で きる可能性もでてきた.最近になって,エコンド

ライト,コンドライト,火星隕石,月試料におけ る精密同位体分析により,太陽系内で放射性起源 の^{SC}rの量が,太陽からの距離に応じて変化してい る可能性が示されている[9].

MnとCrの化学性質は、いずれも金属相と親和性 の高い親鉄性元素であるが、Crの方がややその傾 向が強い.ただし、年代測定法としてリセットさ れるイベントとしては、親鉄性の違いによるもの ではなく、むしろ揮発性の違いの方が大きいと考 えられている.つまり、母天体内での金属核の形 成・分離の年代情報としてよりも、むしろ母天体 上での集積衝突による加熱・蒸発のイベントを記 憶しているものと考えられる[10].

この年代測定法の実用化には,娘元素であるCr の高精度同位体分析が不可欠である.日本でも神 戸大学のグループが現在実用化を進めている.今 後に期待したい.

Hf-W法

ハフニウムータングステン法(Hf-W法)は, ¹⁸²Hf のβ壊変(半減期900万年)に基づく¹⁸²Wの同位体組 成変化を利用した年代測定法である. この年代測 特集・質量分析法による新しい年代測定法の開発/平田

定法の大きな特長は、親核種(182Hf)が親石性をも ち, 娘核種(182W)が親鉄性をもつことである. これ により珪酸塩相と金属相が分離したイベント、例 えば惑星内部での核形成に関する年代情報が得ら れる.太陽系の年齢と比較して半減期が短いため. ¹⁸²Hfは消滅核種であり、先に紹介したMn-Crと同じ く絶対年代は決定できない. そこで現段階では、W 同位体組成が系統的に分析されている鉄隕石を基 準とした相対年代として年代学的議論が進められ ている.Hf-W法については、すでに遊星人におい て取り上げている[11]ので、ここではその詳細につ いては触れないが、その後の研究によって明らか になったことについて紹介する. これまでのHf-W 法に基づく年代測定法では、地球や月の核の形成 は,鉄隕石の形成(隕石母天体の集積及び核形成) 後,少なくとも6千万年以降のイベントであったこ とが示唆されていた.これは、地球や月が集積成 長した後、核の形成を、6千万年"待た"なければな らないことを意味する.この遅い核形成は、標準 的な惑星形成モデルから考えるととても長すぎる 時間であり、様々な議論をよんでいた. 最近にな って、米国ミシガン大学のHallidayの研究グループ が、月試料の系統的なW同位体分析を進め、月試 料から, 182Wの同位体組成変動を見いだし、月に関 しては"核の形成が6千万年以降である"という制 約はなくなった[12]が、地球試料については、依然 として¹⁸²Wの同位体組成変動は見いだされておら ず、地球の核については、核形成が遅かったこと を示唆しており(早い核形成の立場からHf-W法の データを説明することも可能であるが、その説明 は非常に複雑なものとなる)惑星形成論に一石を投 じている.我々の研究グループでも、このHf-W法 の実用化を進めており、W同位体データの信頼性 の評価や、太陽系内での¹⁸²Hfの経時変化について 情報を引き出したいと考えている。

Nb-Zr法

ニオブージルコニウム法(Nb-Zr法)は、"Nbの軌 道電子捕獲(半減期37Myr)による¹⁸²Zrの同位体組成 変化を利用した年代測定法である。Mn-Cr法、Hf-W法などと同じくⁿNbは消滅核種であるため、絶対 年代の決定には用いることができないが、高精度 な相対年代情報を提供する. この年代測定法の実 用化には、Zrの高精度同位体分析が不可欠である が、分析が難しく、高精度同位体データが報告さ れはじめたのは最近のことである.まず最初に実 用化を試みたのは、仏国パリ大学のAllegreのグル ープである.彼らは、太古代のジルコン(およそ38 億年前に形成された)についてZr同位体分析を行い. "Zrの同位体組成変動の検出を試みた.ジルコン結 晶を用いる利点は、ジルコンの形成年代が正確に 決定できる(U-Pb法による)ことと、系の閉鎖系が 乱されにくいことにある.しかし当時のZr同位体 分析精度では、ジルコン間に有為な"Zr同位体組成 の変動を見いだすことはできず、"Nbの存在は確認 できなかった[13]. その後, Nb-Zr法の開発は殆ど 行われなかったが、1990年代に入いると多重検出 方式の質量分析法(後述)を用いた高精度Zr同位体 分析法が開発され、Nb-Zr法の実用化が進められ た. そして、1996年になってようやく、鉄隕石の 中に含まれるNb鉱物(Nb/Zr比がコンドライトのお よそ1,000倍存在している)から, "Zr同位体存在度 の変動(わずか10,000分の2だけ高くなっていた)が 検出され、太陽系形成初期に^{se}Nbが残っていたこ とがじめて示された[14]が、ここで分析に用いられ たNb鉱物は、形成機構や形成年代が明らかになっ ておらず、太陽系形成初期での"Nb存在度に不確 定性が残る上、そもそも同位体分析法にも疑問が 残っている(ここで用いられた分析法では、Zr同位 体分析時に、モリブデン信号による質量スペクト ル干渉があり、"Nbの計測に際し、大きな補正係数 がともなっていた). 我々の研究グループでは、モ

リブデン干渉のない新しい質量分析法を用いて, Allegreらが達成した同位体分析精度のほぼ1/10レ ベルの分析誤差でZr同位体分析を行うことに成功 している.今後,隕石試料を系統的に分析し,太 陽系形成時の²²Nb存在量につて議論を進めていく 予定である.

Nb-Zr法は,原子核宇宙時計として元素合成過程 に関する年代情報を提供する.先に紹介したRe-Os 法が、主としてsおよびr過程が起こった元素合成に 関する年代情報を与えるのに対し、"Nbは、中質量 数範囲の元素の, p過程あるいはγ過程(photodisintegration反応あるいは光分解反応が起こる元素合 成過程)による元素合成に関する年代情報を提供す る(図2). "Nbは, 陽子数・中性子数ともに奇数の, いわゆるodd-odd核種であり、さらにs過程およびr 過程のいずれからも遮蔽されており(これがOsの場 合と大きく異なる),通常の重元素が合成される条 件ではほとんど合成されない原子核である. "2Nb は、p過程[⁹²Zr(p,n)],中性子捕獲反応[⁹³Nb(n,2n)], あるいは、爆発的なpあるいはy過程などにより生 成されるが、その殆どはy過程により供給されたも のと考えられる. また, γ過程は, 主としてType la あるいはType IIの超新星爆発により引き起こされ るが、"Nbが生成された超新星爆発は、Type laで あると考えられている.これは、"Nbの原料物質 (主として"Zrあるいは"Nbなどのs過程核種)の生成



図2 質量数90近傍の核種表 横軸に中性子数、縦軸に陽子数を プロットしてある.太枠で示した元素が安定同位体.各元素の 右下に黒三角印がついている元素は、ウランの原子核分裂によ っても生成される.⁹²Nbはs過程,「過程から遮蔽されている. N=50は、マジックナンバー(閉殻原子核).

量の違いに基づいている. "Nbの原料物質となった "Zrあるいは"Nbといったs過程核種を効率よくつく るには、星の進化の途中でAGB星(Asymptotic Giant Branch, s過程が起こる主要な恒星) を経由している ことが望ましい. AGB星は単独では超新星爆発を 起こすほど大きな星ではないため、この星だけで は^wNbの合成反応は進まない、このため、AGB星 で十分なs核種をつくった後に、超新星の爆発を起 こすことが必要となり、これには連星系の超新星 爆発(Type la)が適している.これに対し、Type II の超新星爆発(太陽質量の13~25倍もある大きな星 が重力崩壊する爆発)では、原料物質であるs過程 核種の量が不足するため、"Nbの生成反応は進ま ない.こうした理由から、"Nbの主な供給源とし て, Type laの超新星爆発が有力視されている. Type Iaの超新星爆発はType IIのものと比較して小 さな星が爆発するため、Type Iaの爆発の場所とし ては銀河ディスク内に比較的均一に分布しており (Type IbやType IIは主として星形成が盛んな場所 でしか形成されない), さらにType IbやType IIと 比較して爆発までの時間が長いことから、生成さ れた¹²Nbは銀河平面内に比較的均一に供給されて いると考えられる.したがって、"Nbは銀河内の星 間空間(Interstellar Medium, ISM)内に,時間的・空 間的に均一分布していると考えられ, Nb-Zr同位体 系により銀河ディスクの年齢に関する情報が得ら れる. Re-Os法の場合,得られる年代値が元素合成 速度(P)の取り方によって、最大100%程度異なっ たものとなってしまっていたが(この誤差は, 隕石 中のOs同位体分析精度とは無関係に決まってしま う)、Nb-Zr法の場合、元素合成がより均一合成過 程に近いとみなせるため,得られる年代の誤差が 小さくできる.

今,元素合成過程における[№]Nbの生成速度を*P*_№ とおく.[∞]Nbは不安定核種であるため,生成される と同時に半減期3700万年で[∞]Zrへと壊変する.存在 する¹²Nbの量を式で示すと次式のようになる.

$$\frac{dN_{\rm Nb}}{dt} = P_{\rm Nb} - \lambda N_{\rm Nb} \tag{7}$$

Re-Os法の場合と同様に,合成された原子核の絶 対個数を求めることができないため,ここでも参 照となる同位体を用い,相対的な値として議論を 進める.ここでは、⁹²Moを参照同位体として用い る(Re-Os法の場合,参照同位体として同じOsであ る¹⁸⁶Osを用いた).⁹²Moを用いる理由は,質量数が ⁹²Nbと同じであることと,元素合成過程が同じ(pあ るいはγ過程)ことにある.⁹²Moは安定核種であるの で,生成された⁹²Moは時間とともに蓄積・積分さ れる.今、⁹²Moの生成速度をP_{Mo}とすると、生成さ れた⁹²Moの量(N_{Mo})は次式で与えられる.

$$\frac{dN_{\rm Mo}}{dt} = P_{\rm Mo} \tag{8}$$

今, "Nbの半減期は,元素合成の時間間隔と比較して短いため,元素合成が続くと,生成される 量と壊変する量が釣り合い,存在する"Nbの量は ある一定値をとる(定常状態となる).そこで,(7) 式の左辺を0と考え,(7)式及び(8)式を連立させて 解くと次式を得る.

$$T = \frac{P_{\rm Nb} / P_{\rm Mo}}{\lambda (N_{\rm Nb} / N_{\rm Mo})}$$
(9)

ここで、 λ は⁹²Nbの壊変定数、 P_{Nb}/P_{Me} は、p過程ある いはγ過程におけるNb/Moの生成速度比、そして、 N_{Nb}/N_{Me} は元素合成が終了した段階(元素合成による 寄与を受けなくなる時点)での⁹²Nb/⁹²Mo存在比であ る.分子雲が収縮し、原始太陽系星雲が形成され 始めた段階で、⁹²Moや⁹²Nbの供給が止まると考えれ ば、(9)式の年代Tは、元素合成が始まってから(銀 河が形成されてから)、太陽系が形成されるまでの 時間差となる.この式により、 P_{Nb}/P_{Me} と、太陽系 形成時の⁹²Nb/⁹²Mo存在比がわかれば、年代Tが計 算できる.まず、 P_{Nb}/P_{Me} については、4×10⁻³ [15] という値が求められている.また隕石の分析(鉄隕 石中のNb鉱物から測定された)から、太陽系形成時 には、"Nb/"Nb存在比として、(1.6±0.3)×10^s 程 度の"Nbが存在していたと観測されている[14]. "Nb/"Mo存在比は、隕石から求められた"Nb/"Nb 比と、太陽系平均元素存在度(Nb/Mo存在比)から 計算することができる.これらの値を(9)式に代入 すると、"Nbと"Moの合成が継続した年代(T)とし て77億年という値が得られる.この年代は、元素 合成過程として均一合成(Uniform Synthesis)を仮定 した場合の年齢であり、もし元素合成の頻度(式中 での"P")が時間依存性を持っていた場合、年代値 は77億年より小さくなる.しかし先にも述べたと おり、Nb-Zr同位体系では、元素合成過程がより均 一過程に近いと考えられるため、年代値が77億年 よりも大幅に小さくなることはないであろう.

こうした微量核種を用いた年代測定には、"二次 的"な元素合成過程による寄与が無視できない場合 もある. 例えば、分子雲と高エネルギー宇宙線と の核反応により、 2*Al, 5*Mn, **Fe, 1**Pd, 12*Iなどとと もに"Nbが形成されることがわかっている(水素原 子からなる分子雲に高速の^wZrが衝突する反応,つ まり^wZr(H, n)^wNb反応により^wNbが形成される). こ うした元素合成過程は、核種の生成量としては小 さいが、太陽系星雲が収縮する直前まで続けられ るため、殆ど壊変しないまま太陽系内物質に取り 込まれるため、結果として大きな寄与を与える可 能性がある.しかし、"Nbについては、この宇宙線 との核反応により生成される²Nbの量は、ここで考 慮しているpあるいはy過程で生成される量の100分 の1程度の量であると考えられているため[16],年 代の議論に殆ど影響を与えない、今後、元素の年 齢や分子雲の形成年代についてより厳密な議論を 進めるためには、複数の年代測定法を組み合わせ ることが重要になるが、その場合には、それぞれ の年代測定法について、二次的な原子核合成過程 を慎重に検討する必要がある.

また、Zr同位体比は、interstellar grainの一つで あるSiCの形成条件に対する化学的情報を保持して いる可能性も見い出されている. 隕石中に含まれ るSiC,ダイヤモンド,グラファイトといった interstellar grainは、炭素、窒素、酸素同位体組成 が大きく変動しており、それぞれの粒子が異なる 起源を持ち、それぞれの元素合成過程を記憶しし ているものと考えられれている. これらの interstellar grainの中で、化学・同位体組成につい て最も詳しく調べられているのはSiC粒子である. これまでの研究により、SiCに含まれるKr, Sr, Xe, Ba, Nd, Sm, Dyといった微量元素が, s過程でつく られる同位体に富んでいることが分かっており, SiC粒子の形成においては、AGB星が重要な役割を 演じたものと考えられている.SiC粒子をつくるた めには、C>Oという化学的条件を満たしていなけ ればならないが、AGB星もdregde-upの効率によっ ては、炭素星となるため、SiC粒子をつくる条件は 十分に達成できる. またこれは,赤色巨星の観測 からも裏付けされている(赤色巨星から半減期150 万年の³³Zrの存在が検出されている). Zrは, 重元 素(鉄以上の質量数をもつ元素)としては、SiC粒子 に比較的高濃度で含まれる元素であるため(ZrOは 高温で固体となる化合物であり、恒星表面で生成 されたSiC粒子に選択的に取り込まれたものと考え られる),一個のSiC粒子から同位体情報を引き出 すことが可能である. 絞り込んだレーザービーム



図3 質量分析法の概略図 加速した荷電粒子(ここではイオン) を磁場内に入射すると、質量数に応じた収束半径で進行方向が 変わり、質量分離される。それぞれの同位体の位置に検出器を 置いておけば、同位体の多重検出ができ、同位体分析精度が向 上する。

により試料を蒸発させ、別のレーザーによりイオ ン化を行うという新しい質量分析法によりSiC粒子 一個からZr同位体分析が行われた[17]. この結果、 Zr同位体においても、s過程同位体("Zr、"Zr、"Zr、 94Zr)が濃縮していることがわかり、SiCの形成場 所としてAGB星が重要であることが確認された. 先に述べたKr、Sr、Xe、Ba、Nd、Sm、Dyといった元 素の同位体情報は、粒子一個一個についてではな く、数十個のSiC粒子を集めて測定されたデータで あるため、その同位体情報は、平均化されたもの である.しかし、ここで得られたZr同位体情報は、 SiC粒子一個一個について分析されたものであるた め、今後、SiC形成過程についてより厳密な議論が 可能となるであろう.

どうやって同位体分析を行うか ~質量分析法

最後に,同位体分析を行うための質量分析法に ついて紹介する.元素の同位体分析を行うために は、分析元素の同位体を、まずその質量数の違い により分離する必要がある.最も簡単な方法は、加 速したイオンを磁場内を通過させ、質量に応じて 軌道が変化することを利用した質量分析法である (図3). この方式は、扇状磁場型質量分析法とよば れ、質量分析法としては最も最初に実用化された ものである.磁場を用いたものの他に、四重極電 場を用いたもの(4本の電極の向かい合う電極間に 数kVの高電圧を印加し, 形成された四重極電場内 でイオンを振り分ける方式. 四重極質量分析法と いう)や、質量数に応じてイオンの運動速度が異な ることを利用したもの(同じエネルギーでイオンを 加速すると、そのイオンの質量に応じて飛行速度 が異なる.飛行時間型質量分析法という)などがあ るが、同位体分析に最もよく使われている方式は 扇状磁場型質量分析計である.最近では、扇状磁 場に複数の検出器を並べる多重検出方式が応用さ れているものもある. 複数の同位体を同時に検出 することにより、イオンビーム強度のふらつきや、 経時変化がキャンセルされ、得られる同位体分析 精度は飛躍的に向上する. 隕石中の微量元素の同 位体分析においては、この多重検出方式が広く用 いられている.磁場や電場を利用してイオンの質 量分離を行うためには、分析元素に電荷を持たせ なければならない(つまりイオン化の必要がある). このイオン化の方式の違いにより、質量分析計は いくつかの種類に分類される.表2に地球科学試料 の同位体分析に用いられているいくつかの代表的 な質量分析計を示す. 試料や分析元素の形態(固 体・液体・気体の違い)や分析目的に応じてここに あげた質量分析法が使い分けられているが、本論 文で取り上げた4つの年代測定法(Re-Os, Mn-Cr. Hf-W, Nb-Zr)については、表面電離型質量分析計 やICP質量分析計が用いられている.後者のICP質 量分析計は比較的新しい質量分析計であるが、イ オン源として高温プラズマを用いており、周期律 表の殆どの元素について高いイオン化効率が得ら

れ、WやZrの同位体分析については最も高感度な 質量分析法として最近急速に普及している質量分 析法である. 質量分析法の進歩は目覚ましく, 最 近では10°個(重さに換算しておよそ10-15グラム)の 分析元素があればイオンの検出が可能なほど高感 度化し, それにより分析に必要な試料量が格段に すくなく抑えられるようになった.また、質量分 析法の高感度化により、固体試料のより微小領域 の分析も可能となり、微小鉱物ごとの同位体組成 の違いや形成年代の差が検出されつつある。さら に、プラズマイオン源に代表される新しいイオン 源の開発により、分析時関の大幅な短縮と分析処 理操作の簡略化、さらには、分析に際し高度な知 識と熟練した操作が必要なくなっており、より広 い分野の研究者が微量元素分析を行えるようにな っている、この5年ほどで、日本にも超高分解能大 型質量分析計が相次いで導入され、設備的にも日 本は世界のトップクラスにある、近い将来、こう した質量分析法が、次世代の地球科学を切り開く 原動力になるであろう。

	電子衝撃イオン化質量分析法	二次イオン質量分析法 Secondary Ion Mass Spectrometry	表面電離型質量分析計 Thermal Ionisation Mass Spectrometry	ICP買量分析計 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
代表的な分析元 素	希ガス、C, N, O	Li, B, C, N, O, Mg, Si	B, Li, Cr, Sr, Nd, Os, Pb, U	Zn, Ge, Zr,Mo, Hf, W, Os, Pb, U
分析操作	真空中で試料を直接加熱し、試 料中の分析元素ガスを抽出す る。レーザーによる局所分析も 行われている。	固体試料表面を研磨し、表面を導電 性物質(グラファイトや金)でコー ティング。真空中でイオンビームを 試料表面に照射し、分析元素をイオ ン化する。	試料を化学分解した後、分析元素を化学 的に抽出し、フィラメント上に塗布す る。真空中で電熱加熱してイオン化す る。	溶液化したものを直接導入、あるいは 固体試料表面にレーザーを照射しプラ ズマに直接導入する。
イオン準模式図		■ # # # # # # 二次イオン ■ # * ご次イオンビーム # 「二次イオン ● # (身気量イオン) # * (身気量イオン) # * (身気量人) * (身気量人) * (身気量人)	КНЯЖ 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) 7.(2.4.2.) (3.4.4.7.4.7.) (3.4.4.7.4.7.) (3.4.4.7.4.7.) (3.4.4.7.4.7.) (3.4.4.7.4.7.4.7.4.7.4.7.4.7.4.7.4.7.4.7.	
イオン化方式	電子衝撃	イオン衝撃	熱イオン化	熱およびイオン衝突
特長	・高感度、高精度 ・レーザーサンプリングによ る局所同位体分析	 局所同位体分析 高い分析空間分解能 	・高感度、高精度 ・装置が普及している	・迅速、高感度 ・液体の直接分析と、レーザーによ る固体試料の分析が可能

表2地球科学試料の同位体分析に用いられているいくつかの質量分析法

75

76

謝辞

本原稿を仕上げるにあたり,東京工業大学理学部 地球惑星,吉田敬氏,服部道成氏に数々の助言を いただいた.ここで感謝いたします.本研究は,文 部省科学研究費試験研究費(A2-07554023),一般研 究(C2-07640652),奨励研究(A-09740405),重点研 究「全地球史解読計画」(No.259, 1995-1997),倉 田奨励金により進められた.

参考文献

- [1] Dalrymple, G. R., 1991: The Age of the Earth, Standord Univ. Press, Stanford, California.
- [2] 清水洋, 1996:地球惑星科学5卷地球惑星物質科学,岩波書店, pp 252-268.
- [3] Dickin, A. P., 1995: Radiogenic Isotope Geology, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- [4] Shen, J. J., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg,
 G. J., 1996: Precise Re-Os Determination and Systematics of Iron Meteorites, *Geochim.* Cosmochim. Acta 60, 2287-2900.
- [5] 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.
- [6] Clayton, D. D., 1964: Cosmoradiogenic Chronologies of Nucleosynthesis, Astrophys. J. 139, 637-663.
- [7] Cameron, A. G. W., 1993: Nucleosynthesis and Star Formation, in Protostars and Planets III, (Levy, E. H. and Lunine, J. I., Eds.), Univ. Arizona Press, Tucson, pp. 47-73.
- [8] Birck, J. -L. and Allegre, C. J., 1988: Manganesechromium isotopic systematics and the development of the early Solar System, *Nature*

331, 579-584.

- [9] Shukolyukov, A. and Lugmair, G. W., 1997: The ⁵³Mn-⁵³Cr Isotopie system in the omolon pallasite and the half-life of ¹⁸⁷Re, Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 28th.
- [10] Drake, M. J., Newsom, H. E. and Capobianco,
 C. J., 1989: V, Cr and Mn in the Earth, Moon,
 EPB, and SPB and the origin of the Moon:
 Expetimental studies, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2101-2111.
- [11] 平田岳史,吉田敬,1997:同位体分析に基づく高精度年代学~Hf-W年代測定法による地球・月の進化,遊星人6,205-217.
- [12] Lee, D. C., Halliday, A. N., Snyder, G. A. and Taylor, L. A., 1997: Age and Origin of the Moon, *Science* 278, 1098-1103.
- [13] Minster, J. -F. and Allegre, C. J., 1982: The isotopic composition of zirconium in terrestrial and extraterrestrial samples: implications for extinct ⁹²Nb, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 565-573.
- [14] Harper, C. L., 1996: Evidence for ^{92g}Nb in the Early Solar System and Evaluation of a New pprocess Cosmochronometer from ^{92g}Nb/⁹²Mo, *Astrophys. J.* 466, 437-456.
- [15] Howard, W. M., Meyer, B. S. and Woosley, S. E., 1991: A New Site for the Astrophysical Gamma-Process, Astrophys. J. 373, L5-L8.
- [16] Clayton, D. D., 1994: Production of 26Al and Other Extinct Radionuclides by Low-Energy Heavy Cosmic Rays in Molecular Clouds, *Nature* 368, 222-224.
- [17] Nicolussi, G. K., Davis, A. M., Pellin, M. J., Lewis, R. S., Clayton, R. N. and Amari, S., 1997: s-Process Zirconium in Presolar Silicon Carbide Grains, *Science* 277, 1281-1283.