セリウム同位体比測定と年代学への応用における諸問題

Problems in the Measurement of Cerium Isotope Ratios and Its Application to Geochronology

牧 嶋 昭 夫*

Akio MAKISHIMA

(平成2年2月21日受理)

Tanaka and Masuda¹⁾ first applied lanthanum-cerium isotope systematics to geochronology in 1982, using β -decay of ^{138}La . In this systematics, it is necessary to measure cerium isotope ratio (ex. $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$) with precision better than 0.01% because of long half life and low abundance of ^{138}La . Many studies have been done to improve the precision and accuracy of the Ce isotope analysis. But there are some problems in the analysis, such as long data acquisition time and requirement of large amount of cerium. When the La-Ce systematics is used as a geochemical tracer or in geochronology, β -decay constant of ^{138}La is a very important factor. However, the decay constant is still in controversy so that age dating results using the La-Ce isotope systematics are less convinced compared with those of Sm-Nd and Rb-Sr systematics.

In this paper, precise measurements of cerium isotope ratios and geochronological applications are reviewed and their problems are pointed out.

はじめに

Tanaka-Masuda¹⁾ は、 ^{138}La の β 壊変によって生じた ^{138}Ce による $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比の変動を、1982年に世界で初めて検出し、ランタンの β 壊変を用いた年代測定が可能であることを示した。このことはまた、 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比を地球化学的トレーサーとして用いることが可能となったことを意味した。このセリウム同位体比 ($^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比) をトレーサーとして用いれば、地球の進化などに対しての新しい知見が期待される。しかし、そのためには、セリウム同位体比を誤差 0.01% 以下で測定する必要がある。測定精度の向上のために、世界各地でさまざまな研究が行われている。本論文ではそれらのセリウム同位体比測定法を解説し、セリウム同位体比をトレーサーとして用い

たり、それによる年代測定を行う上で重要な諸定数に関する問題 (特に現在まだ確定していない ^{138}La の壊変定数の問題) について概説する。さらに、今後のセリウム同位体比精密測定の展望についても述べることにする。

1. セリウム同位体比測定法

1.1. セリウムの化学分離法

セリウムの同位体比測定にはセリウムを単離することが必要である。特に、バリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウムはセリウムの質量分析の際に妨害ピークを与えるので完全に分離する必要がある。Fig. 1 に、セリウム付近の質量数を持つ元素の同位体を模式的に示した。

最も一般的なセリウムの化学分離の方法は Tanaka-Masuda¹⁾ の方法である。岩石試料を

* 岡山大学・地球内部研究センター (鳥取県東伯郡三朝町山田 827)

Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University (Misasa, Tottori 682-02, Japan)

Fig. 1. Schematic diagram of isotopic abundances of cerium and interference elements

The height of each column corresponds to the isotopic abundance. ^{136}Ce (0.19%), ^{138}Ce (0.25%), and ^{138}La (0.09%) are isotopes with low abundance. As ^{138}Ba (71.66%) has the largest abundance and is an isobar of ^{138}Ce , it interferes seriously with ^{138}Ce .

Oxygen isotopes, ^{16}O (99.762%), ^{17}O (0.038%), and ^{18}O (0.200%) must be also considered in the interference correction when cerium is measured as monooxide ion in the isotope analysis.

フッ化水素酸と過塩素酸で溶解し、陽イオン交換樹脂 AG50WX-8 を用い塩酸で全希土類元素を主成分元素から分離する。希土類元素相互の分離は AG50WX-8 を用いて 0.25 M の α -ヒドロキシイソ酪酸（以下 HIBA と略す）溶液でネオジムを回収後、0.30 M の HIBA 溶液でセリウムを回収する。岩石試料 0.5～1 g を処理した場合の全ブランク値は 3 ng であった。

塩酸を用いたイオン交換では、主成分分離の際にバリウムと希土類元素が同時に溶出する。バリウムと希土類元素を主成分分離の際に分離するために、Dickin *et al.*²⁾ は、8 ml の陽イオン交換樹脂 AG50WX-8 を用いて 3 M の硝酸で主成分元素を分離し、6 M 塩酸で希土類元素を回収後、1.5 ml の AG50WX-8 を用いて 0.25 M の HIBA 溶液でセリウムを分離した。岩石 0.4 g の場合のブランクは 0.4 ng であった。しかし、この方法は主成分分離の際にストロンチウムが鉄やマグネシウムと同時に溶出し、1 回の操作でストロンチウムを単離することができない。また、バリウムは、HIBA を用いた希土類元素相互の分離の際にはイオン交換樹脂に吸着したまま溶出せず、セリウムと分離できる。したがって、Dickin *et al.*²⁾ の方法

のように、主成分分離の際に必ずしもバリウムと希土類元素を分離する必要はない。

1.2. 質量分析

1.2.1. イオン化 セリウムの同位体比測定は、表面電離型質量分析計を用いて行われる。イオン化は、レニウム・レニウムのダブルフィラメント法 (Makishima²⁶⁾) やレニウム・レニウム・レニウムのトリプルフィラメント法 (e.g., Tanaka-Masuda¹⁾) を用いて、酸化物イオンとして測定する方法が一般的である。酸化物イオンとして測定する場合の長所は、バリウムが酸化物イオンになりにくい点にある。また、セリウムメタルイオンは測定中に酸化物イオンになることがあり、安定なイオンビームを得ることがむずかしいことも酸化物イオンとして測定する一因である。メタルイオンでの測定は Allan³⁾ が試みたが、酸化物イオンを用いた測定よりも精度が低かった。また、リン酸をフィラメント上の試料に塗布して蒸発を抑え、イオンビームを長時間安定に出すといった工夫も行われている (e.g., Dickin *et al.*²⁾).

1.2.2. 質量差別効果 セリウム同位体比測定時の質量分析計内での質量差別効果を補正するた

めに、 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比で規格化する方法が一般的である。Tanaka-Masuda¹⁾ は、 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01720$ を規格値に用いた。Dickin *et al.*²⁾ もこの値を採用した。なお、Dickin *et al.*²⁾ は同位体比の変動の評価を容易にするために、 ^{136}Ce を分母にした表示方法を用いた。一方、Makishima *et al.*⁴⁾ は、セリウムの高純度試薬を測定し、 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.016879 \pm 0.000007$ (2σ) という値を得て、 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$ という値を規格値に採用した。実試料の測定の場合、 $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比は 0.01688 に近くなるために質量差別効果の補正が小さくなるので、彼らはこの 0.01688 という値を推奨した。

質量差別効果の補正は次の式で与えられる (Makishima *et al.*⁴⁾).

$$R_i^C = R_i^M \left[1 + m \left\{ \left(\frac{R_i^C}{R_j^M} \right) - 1 \right\} \right] \quad [\text{linear law}] \quad (1)$$

または、

$$R_i^C = R_i^M \left(\frac{R_i^C}{R_j^M} \right)^m \quad [\text{power law}] \quad (2)$$

ここで、 R_i^M, R_j^M はそれぞれ、実際に測定される $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比および質量差別効果を補正した後の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比を表す。 R_i^C, R_j^C は、それぞれ、実際に測定される $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比および規格化に用いる $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比 (定数) を表す。 m は定数で $4/6$ である。Makishima *et al.*⁴⁾ は、実際の測定での質量差別効果が、式 (1)、式 (2) のどちらを用いて補正しても誤差の範囲内で差がないことを示した。

1.2.3. 酸素同位体比と $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比 セリウムを酸化物イオンとして測定する場合には、 $^{140}\text{Ce}^{18}\text{O}$ と $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ のピークが重なるので、酸素同位体比 (特に $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比) と $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比が影響する。Wasserburg *et al.*⁵⁾ は、表面電離型質量分析計でのネオジム酸化物イオンの測定から、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00211$ を得た。この値は、電子衝撃型質量分析計による Nier⁶⁾ の酸素同位体比、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00204$ とは異なっている。Wasserburg *et al.*⁵⁾ はこの酸素同位体比の違いを、イオン化方法の違いに基づく質量差別効果程度の違いであると説明

した。また、彼らは表面電離型質量分析計を用いた場合でも測定の方法が異なる場合には (例えばタンタルの酸化物と混ぜてフィラメントに試料を塗布した場合)、酸素同位体比が異なることを指摘した。Dickin *et al.*²⁾ は、セリウム同位体比測定中に $^{142}\text{Ce}^{18}\text{O}$ をモニターして酸素同位体比を測定し、測定中および各測定間で酸素同位体比は変化せず、Wasserburg *et al.*⁵⁾ の値と同一の値になることを報告した。また、Makishima *et al.*⁴⁾ は、単核種元素であるプラセオジウムを用いて酸素同位体比を測定し $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.002129 \pm 0.000010$ (2σ) という値を得て、この値をセリウム同位体比測定に用いた。また、Tanaka-Masuda¹⁾ は、Nier⁶⁾ の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00204$ を用いた。酸化物イオンで測定されたセリウム同位体比の研究室相互間の比較を行うときには酸素同位体比が必要であり、用いた酸素同位体比を明記する必要がある。

$^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比は、定数として補正に用いられることが多い。これは、 ^{140}Ce の同位体存在度 (88.4%) が、目的とする ^{138}Ce の同位体存在度 (0.25%) に比べて極めて大きいためにスケールオーバーして測定できない場合があるからである。Tanaka-Masuda¹⁾ は $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 7.992$ という値を用いた。Makishima *et al.*⁴⁾ はこの比を測定し、 $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.01688$ で規格化し、 7.9471 ± 0.0003 (2σ) という値を得た。両者の $^{140}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比は規格化定数および酸素同位体比の違いを考慮に入れば誤差範囲内で一致する。なお、この値はセリウム同位体組成を決定するための基本的な定数である。

1.2.4. 同位体比測定に付随する誤差 セリウム同位体比は 1 試料について数百回から数千回測定され、統計処理されて誤差がつけられる。一般的に、同位体比の平均値と誤差は $x \pm 2\sigma_m$ の形で表される。ここで、 x は同位体比を n 回測定した測定した場合の平均値、 σ_m は標準誤差である。標準誤差は、 n 回測定した同位体比の標準偏差を σ とすると、 $\sigma_m = \sigma/\sqrt{n}$ で与えられる。標準誤差の意味は、正規分布をしている母集団 (平均値 X) のなかから任意に n 個抽出したときに、 n 個の平均値が x 、標準偏差が σ であったとすると、 X が

Table 1. β -Decay Constants of ^{138}La .

	Decay constant ($\times 10^{-12}\text{y}^{-1}$)	Method
Sato-Hirose ⁸⁾	2.30 ± 0.03	γ -Ray counting
Dickin ¹²⁾	2.30	Geochronological measurement
Tanaka-Masuda ¹⁾	2.58	Geochronological measurement
Norman-Nelson ¹⁰⁾	2.17 ± 0.15	γ -Ray counting
Masuda <i>et al.</i> ¹⁴⁾	2.77 ± 0.21	Geochronological measurement

95%の確率で $x \pm 2\sigma_m$ の範囲にはいるということの意味している。

同位体比測定では、測定の再現性は標準試料の繰り返し測定の結果で評価することが多い。各繰り返し測定には誤差があるため、平均値 ($\bar{x}$) と誤差 (σ) は次式で与えられる (Shimizu *et al.*⁷⁾).

$$x \pm \sigma = \left[\frac{\sum (x_i / \sigma_i^2)}{\sum (1 / \sigma_i^2)} \right] \pm \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2 / \sigma_i^2}{(n-1) \sum (1 / \sigma_i^2)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

ここで x_i , σ_i はそれぞれ各測定の平均値および誤差 (σ_m) を表す。また、 n は繰り返し測定の回数である。

2. ランタンとセリウムに関する諸定数

2.1. ^{138}La の壊変定数

^{138}La は、電子捕獲して ^{138}Ba に、 β 壊変して ^{138}Ce になる。このような分岐する場合の放射壊変は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right)_p &= \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right)_0 + \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_{EC}} \right) \\ &\times \left(\frac{^{138}\text{La}}{^{142}\text{Ce}} \right)_p \\ &\times [\exp \{(\lambda_e + \lambda_{EC})t\} - 1] \quad (4) \end{aligned}$$

ここで、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_p$ は現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比、 t は時間、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_0$ は $t=0$ での $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比 (初生比)、 λ_e は β 壊変の壊変定数、 λ_{EC} は電子捕獲の壊変定数、 $(^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce})_p$ は現在の $^{138}\text{La}/^{142}\text{Ce}$ 比である。

Sato-Hirose⁸⁾ は、電子捕獲の壊変定数を γ 線計測法によって $(4.44 \pm 0.15) \times 10^{-12}\text{y}^{-1}$ と求めた。Nakai *et al.*⁹⁾ は地球化学的な方法 (ランタン-バリウム法) を用いてこの壊変定数の妥当性を確かめた。

β 壊変の壊変定数も、 γ 線計測法と地球化学的

Fig. 2. La-Ce isochron diagram for a gabbro of Bushveld, South Africa. The isochron yields an age of 2390 ± 480 Myr with β -decay constant of $2.58 \times 10^{-12}\text{yr}^{-1}$. A Sm-Nd isochron of the same sample yields an age of 2050 ± 90 Myr. Data source: (ref. 1).

方法の両方によって求められている。Table 1 にそれらをまとめた。Sato-Hirose⁸⁾ は、市販の酸化ランタンを高温に加熱し完全な酸化物にして γ 線計測を行い壊変定数を測定した。また、さまざまなランタン化合物を用いた測定も行った。その結果、 $(2.30 \pm 0.03) \times 10^{-12}\text{y}^{-1}$ を得た。この研究以前にも酸化ランタンを用いて γ 線計測が行われていたが、酸化ランタンは空気中で二酸化炭素や水を吸収して炭酸塩や水酸化物に変化しやすく、これらの影響が完全に除去されていないため、測定の信頼性は低かった。

Tanaka-Masuda¹⁾ は、Sato-Hirose⁸⁾ の研究以前のすべてのデータが、水や二酸化炭素を吸収して 17% 重量が増加した酸化ランタンを用いたと考え、それらの影響を補正した壊変定数と、Sato-Hirose⁸⁾ の壊変定数の平均から、 $2.58 \times 10^{-12}\text{y}^{-1}$ を得た。彼らは、Bushveld 地域のハンレイ岩に La-Ce 法を適用し、 γ 線計測法全体の平均値、

Fig. 3. La-Ce whole rock isochron diagram for Drumbeg granulites, NW Scotland. The isochron yields an age of 2990 ± 400 Myr with β -decay constant of $2.30 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ (Sato-Hirose⁸⁾). This age shows a good agreement with a Sm-Nd isochron age of 2895 ± 100 Myr. Data source: (ref. 12)

$2.35 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ を用いた場合に 2630 ± 530 Myr, また, $2.58 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ を用いて 2390 ± 480 Myr という年代を得た (Fig. 2 にアイソクロンを示した)。この試料の Sm-Nd 法年代は 2050 ± 90 Myr であったので, Sm-Nd 法年代に近い La-Ce 法年代を与える $2.58 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ が妥当であると結論した。Norman-Nelson¹⁰⁾ は, γ 線計測法による ^{138}La の壊変定数測定の追試を行い, $(2.17 \pm 0.15) \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ を得た。これに対して, Tanaka-Masuda¹¹⁾ は, Norman-Nelson¹⁰⁾ は計数誤差だけを考慮しているため, γ 線計測法の誤差の見積りが小さすぎると反論した。

Dickin¹²⁾ は, 北スコットランドの Lewisian 地域の片麻岩に La-Ce 法を適用し, Sato-Hirose⁸⁾ の値が適当であると結論した (Fig. 3 にアイソクロンを示した)。これに対し Tanaka *et al.*¹³⁾ は, Dickin¹²⁾ の全岩アイソクロン中のトロニエマイト (16Y) は成因が異なり, これを除くと, $2.68 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ という壊変定数が得られると主張した。

Masuda *et al.*¹⁴⁾ は, フィンランドのペグマタイト中の鉱物に La-Ce 法を適用し, Sm-Nd 法年代と La-Ce 法年代を一致させることで ^{138}La の壊変定数を見積った (Fig. 4 にアイソクロンを示した)。これら二つの値と, Tanaka-Masuda¹⁾ の

Fig. 4. La-Ce isochron diagrams for Finnish pegmatites.

By fitting the La-Ce age with the Sm-Nd age for the same sample, β -decay constant is recalculated. Data source: (ref. 14.)

a) La-Ce mineral isochron diagrams for Lövböle pegmatite.

The isochron yields an age of 2129 ± 198 Myr with β -decay constant of $2.29 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ (Sato-Hirose⁸⁾). The Sm-Nd isochron age is 1807 ± 3 Myr. β -Decay constant is recalculated to be $(2.70 \pm 0.25) \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$.

b) La-Ce mineral isochron diagrams for Mustikkamäki pegmatite.

The isochron yields an age of 2325 ± 324 Myr with β -decay constant of $2.29 \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ (Sato-Hirose⁸⁾). The Sm-Nd isochron age is 1817 ± 11 Myr. β -Decay constant is recalculated to be $(2.93 \pm 0.41) \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$.

結果 (Sm-Nd 法年代と La-Ce 法年代の中心値を一致させると $(2.79 \pm 1.00) \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ が得られる) の平均から, $(2.77 \pm 0.21) \times 10^{-12} \text{ yr}^{-1}$ を得た。

Table II. Isotopic Abundances of Lanthanum.

	^{138}La (%)	^{139}La (%)
Inghram <i>et al.</i> ¹⁵⁾	0.089 ± 0.001	99.911
White <i>et al.</i> ¹⁶⁾	0.089 ± 0.0015	99.911
Makishima <i>et al.</i> ⁴⁾	0.09016 ± 0.00005	99.909

また、 γ 線計測法との壊変定数の相違は、 γ 線計測の際の検出器の検出効率や ^{138}Ce の未知の励起準位の存在に起因すると説明した。

La-Ce法によるアイソクロンから ^{138}La の壊変定数を決定するには、試料の選択が重要である。変成作用を全く受けていない試料や、変成作用を受けている場合にはLa-Ce系が完全にリセットされた試料を用いることが必要であり、今後の検討が待たれている。

2.2. ランタン・セリウムの同位体組成

式(4)から明らかなように、ランタン-セリウム法で年代測定をする場合や、セリウム同位体比の初生値を計算する場合には、ランタン・セリウムの同位体組成が重要な定数となる。さらに、これらの値は、原子量を決定する上での基本的な値でもある。

ランタンには ^{138}La と ^{139}La の二つの同位体が存在する。 ^{138}Ce の親核種である ^{138}La の同位体存在度は約0.09%と極めて少なく、精密な測定は困難である。Table IIに、ランタンの同位体組成の報告値をまとめた。Inghram *et al.*¹⁵⁾は、1947年に ^{138}La を発見し、 ^{138}La の存在度を $0.089 \pm 0.001\%$ と得た。White *et al.*¹⁶⁾は、1956年に $^{138}\text{La}/^{139}\text{La} = 0.089 \pm 0.0015\%$ を得た。その後、質量分析計の進歩にもかかわらず、ランタンの同位体存在度は詳細に検討されていなかった。最近、Makishima *et al.*⁴⁾は、 ^{138}La の存在度をトータルエバポレーション法（イオンビームの出始めから終わりまで、同位体比を測定する方法）で測定し、 $0.09016 \pm 0.00005\%$ (2 σ)を得た。

セリウムには ^{136}Ce 、 ^{138}Ce 、 ^{140}Ce 、 ^{142}Ce の四つの同位体が存在する。Table IIIに、セリウムの同位体組成の報告値をまとめた。Inghram *et al.*¹⁵⁾は、 ^{136}Ce 、 ^{138}Ce 、 ^{140}Ce 、 ^{142}Ce の同位体存在度をそれぞれ0.193%、0.250%、88.48%、11.07%と得た。

Table III. Isotopic Abundances of Cerium.

	^{136}Ce (%)	^{138}Ce (%)	^{140}Ce (%)	^{142}Ce (%)
Inghram <i>et al.</i> ¹⁵⁾	0.193	0.250	88.48	11.07
Umemoto ¹⁷⁾	0.190	0.254	88.47	11.08
Nakamura <i>et al.</i> ¹⁸⁾	0.1877	0.2513	88.419	11.142
Makishima <i>et al.</i> ⁴⁾	0.1878	0.2512	88.433	11.128

Umemoto¹⁷⁾は、1962年に ^{136}Ce 、 ^{138}Ce 、 ^{140}Ce 、 ^{142}Ce の同位体存在度を0.190%、0.254%、88.47%、11.08%と得た。最近になってNakamura *et al.*¹⁸⁾とMakishima *et al.*⁴⁾が測定を行い、 ^{136}Ce 、 ^{138}Ce 、 ^{140}Ce 、 ^{142}Ce の同位体存在度をそれぞれ、0.1877%、0.2513%、88.419%、11.142%；0.1878%、0.2512%、88.433%、11.128%と得ている。

2.3. 地球全体の現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比

地球全体の現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比は、地殻、マントルの進化を論ずる際に非常に重要な定数である。さらに、同位体比を ε 表記する場合にも必要である。

ε 表記とは、試料の同位体比を、コンドライトの同位体比からのずれの一万分率で示したものであり、次式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{Ce}} = \frac{10^4 \left\{ \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right)_{\text{sample}} - \left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right)_{\text{CHUR}} \right\}}{\left(\frac{^{138}\text{Ce}}{^{142}\text{Ce}} \right)_{\text{CHUR}}} \quad (5)$$

sample という添字は試料の測定値を表す。CHUR という添字は“chondritic uniform reservoir”の略で、 $(^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce})_{\text{CHUR}}$ はコンドライトの持つ $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比を表す。式(5)から分かるように、この値よりも大きな同位体比は正の ε 値を持ち、小さな値は負の ε 値を持つ。

Shimizu *et al.*⁷⁾は、ユークライトであるJuvinas 隕石とPasamonte 隕石、および、H5 コンドライトであるJilin 隕石のセリウム同位体比を測定した。その結果、平均値として $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce} = 0.0228527 \pm 0.0000009$ (2 σ)という値を得て、これを地球全体の現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ として用い

Table IV. Precision, Reproducibility and Data Acquisition Time of Cerium Isotope Measurements

	Mass spectrometer	Collector	Precision (0.01%)	Reproducibility (0.01%)	Data acquisition time (hr)
Tanaka-Masuda ¹¹⁾ , Tanaka <i>et al.</i> ¹³⁾	VG 30-54R	Single	0.4	0.5 ($n=15$)	6~16
Makishima <i>et al.</i> ⁴⁾	VG 54-38	Single	0.5	0.6 ($n=27$)	11~12
Dickin <i>et al.</i> ²⁾	VG 54E	Single	0.3	?	16~30
Allan ²⁵⁾	?	Static Multi	?	1.7 ($n=26$)	2~4

た。

地球全体の $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比は、コンドライトの $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比を用いている (Jacobsen-Wasserburg¹⁹⁾). 同じ希土類元素であるセリウムについても、ユークライトを含めず、コンドライトの $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比だけから、地球全体の現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比を推定するべきである。ただし、現在のところ、分析精度がユークライトとコンドライトの違いを議論できるほど十分に小さくはないので、Shimizu *et al.*⁷⁾ の値を地球全体の現在の $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ 比とすることに問題はない。

一方、Dickin²⁰⁾ は全く独立に、セリウム-ネオジムマントル列から $^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}=1.32857$ という値を求めた。この値は Shimizu *et al.*⁷⁾ の規格化定数等で $^{136}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}=0.0228510$ という値に相当し、両者の値は相互に矛盾しない。

なお、セリウム-ネオジムマントル列とは、海洋島玄武岩や MORB (中央海嶺玄武岩) のセリウム同位体比とネオジム同位体比を、横軸に ε_{Ce} 、縦軸に ε_{Nd} をとってプロットすると、それらが $\varepsilon_{\text{Ce}}=0$ 、 $\varepsilon_{\text{Nd}}=0$ の原点を通る直線上にほぼ分布する、その直線を指す。ただし、このセリウム-ネオジムマントル列の存在については、意見がわかれている^{13, 20, 21)}。

3. セリウム同位体比測定の今後の展望

3.1. 表面電離法以外の質量分析法によるセリウム同位体比測定

セリウム同位体比測定は、ストロンチウム同位体比測定やネオジム同位体比測定と同じように、表面電離型質量分析計を用いて行われている。最近の分析技術の進歩はめざましく、鉛同位体比測

定に ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) (*eg.*, Hinnens *et al.*²²⁾) が用いられ、オスミウム同位体比測定に RIMS (resonance ionization mass spectrometry) (*e.g.*, Walker-Fassett²³⁾) が用いられ、している。しかし、表面電離法は、他のイオン化法と比べて生成したイオンのエネルギー幅が狭く、高い精度かつ高い再現性が要求されるセリウム同位体比測定には、ほかのイオン源を持つ質量分析法は当分用いられることはないと考えられる。

3.2. 極微量セリウム同位体比測定

セリウム同位体比を測定するためには、約 $1\mu\text{g}$ のセリウムが必要である。一方、同じ希土類元素に属するネオジムの同位体比測定には $0.01\mu\text{g}$ のネオジムがあれば十分である (柴田ら²⁴⁾)。このため、希土類元素の濃度が少ない試料によっては、サマリウム-ネオジム法が適用できてもランタン-セリウム法が適用できない場合がある。特に隕石等の地球外物質、海水、マントル物質などのセリウム濃度の低い試料のセリウム同位体比を測定するためには、分析必要量を下げなくてはならない。

分析必要量が多い理由は、分析の精度を向上させるために存在度が 0.25% と低い ^{138}Ce のイオンビーム強度を大きくする必要があり、かつ、同位体比を数百回測定するために測定時間が長いからである。Table IV に、セリウム同位体比測定の精度、再現性、測定時間を示した。分析必要量を下げするためには、(1) 測定時間を短縮し、(2) イオン化効率の向上と試料の蒸発の抑制が必要である。また、分析必要量が減少すると試薬・操作からのブランクが問題となる。ここでは、これらの問題

について今後の展望を述べる。

3.2.1. 測定時間の短縮 測定時間を短縮するために、マルチコレクタを持つ質量分析計による測定が行われるようになった。Table 4 中に示したように Allan²⁵⁾ は、静的 (static) マルチコレクション法による測定を行った。しかし、従来のシングルコレクション法よりも再現性が低かった。静的マルチコレクション法とは、測定するピークの数だけコレクタ (ファラデーカップ) を用意し、質量分析計の磁場を固定して、全ピークを同時に測定する方法である。そのため、測定時間は大幅に短縮できる。しかし、コレクタのアンプのゲインは同一ではないため、複数のコレクタを用いる静的マルチコレクション法では、各々のアンプのゲインを補正する必要がある。市販の質量分析計では、一定電圧をプリアンプに導入し、出力を読みとることによってゲインを測定している。しかし、コレクタの検出効率は各コレクタで同一でないため、完全に補正できず、再現性が低かったわけである。

この問題を解決するために動的 (dynamic) マルチコレクション法が、ストロンチウム、ネオジムの同位体比測定では普及しつつある。これは、測定中に同一のイオンビームを複数のコレクタで測定することによって、コレクタの検出効率とアンプのゲインの両者を同時に補正する方法である。牧嶋²⁶⁾ は、セリウム同位体比測定について動的マルチコレクション法を適用した。この方法によって分析精度を下げることなく分析時間を短縮することができる。

3.2.2. ブランクの低減 分析必要量が減少すると、化学分離の際のブランクが問題となる。ブランクを下げるためにはイオン交換樹脂量を減らし、溶離液量を少なくすることが最も効果的であり、イオン交換に要する時間も短縮できる。一般的に、イオン交換樹脂量を減らした場合は、希土類元素相互の分離が悪くなる。しかし、柴田ら²⁴⁾ は、容量 0.3 ml のイオン交換カラムを作成して検討を行い、AG50WX-8 を用いて 0.2 M HIBA 溶液でサマリウムとネオジムの分離に成功した。Makishima²⁶⁾ は、このカラムを用いてネオジム

回収後、0.3 M HIBA 溶液でセリウムを単離した。ブランクは、岩石 0.04 g に対して 0.07 ng であった。

おわりに

セリウム同位体比をトレーサーとして用いると、地殻・マントルの進化や、隕石・マンガンノジュール・チャート・島弧玄武岩等中のセリウム異常の起源について新しい知見を得ることができる。本論文ではこのような地球化学的应用については全く触れず、セリウム同位体比測定と、年代学的应用上での問題についてだけ述べた。地球化学的な应用については別の機会に述べる予定である。

謝 辞 本論文に引用した筆者の研究の多くは東京大学理学部 増田彰正教授、清水洋助教授のもとで行われたものであり、感謝いたします。本研究を支えてくださった岡山大学地球内部研究センター 秋本俊一教授、長尾敬介助教授、さらに、多くの助言をいただいた同センター 中村栄三博士に感謝いたします。また、本論文をまとめる機会を与えてくださった国立科学博物館 島正子博士に感謝いたします。

文 献

- 1) T. Tanaka and A. Masuda, *Nature*, **300**, 515 (1982).
- 2) A. P. Dickin, N. W. Jones, M. F. Thirlwall, and R. N. Thompson, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, 455 (1987).
- 3) M. J. Allan, *Chem. Geol.*, **70**, 172 (1988).
- 4) A. Makishima, H. Shimizu, and A. Masuda, *Mass Spectrosc.*, **35**, 64 (1987).
- 5) G. J. Wasserburg, S. B. Jacobsen, D. J. DePaolo, M. T. McCulloch, and T. Wen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2311 (1981).
- 6) A. O. Nier, *Phys. Rev.*, **77**, 789 (1950).
- 7) H. Shimizu, T. Tanaka and A. Masuda, *Nature*, **307**, 251 (1984).
- 8) J. Sato and T. Hirose, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **46**, 145 (1981).
- 9) S. Nakai, H. Shimizu, and A. Masuda, *Nature*, **320**, 433 (1986).
- 10) E. B. Norman and M. A. Nelson, *Phys. Rev.*, **C27**,

- 1321 (1983).
- 11) T. Tanaka and A. Masuda, *Nature*, **306**, 503 (1983).
- 12) A. P. Dickin, *Nature*, **325**, 337 (1987).
- 13) T. Tanaka, H. Shimizu, Y. Kawata, and A. Masuda, *Nature*, **333**, 403 (1988).
- 14) A. Masuda, H. Shimizu, S. Nakai, A. Maki-shima, and S. Lahti, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 316 (1988).
- 15) M. G. Inghram, R. J. Hayden, and D. C. Hess, Jr., *Phys. Rev.*, **72**, 967 (1947).
- 16) F. A. White, T. L. Collins, and F. M. Rourke, *Phys. Rev.*, **101**, 1786 (1956).
- 17) S. Umemoto, *J. Geophys. Res.*, **67**, 375 (1962).
- 18) N. Nakamura, M. Tatsumoto, and K. R. Ludwig, *J. Geophys. Res.*, **89**, B438 (1984).
- 19) S. B. Jacobsen and G. J. Wasserburg, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 139 (1980).
- 20) A. P. Dickin, *Nature*, **326**, 283 (1987).
- 21) T. Tanaka, H. Shimizu, Y. Kawata, and A. Masuda, *Nature*, **327**, 113 (1987).
- 22) T. A. Hinnners, E. M. Heithmar, T. M. Spittler, and J. M. Henshaw, *Anal. Chem.*, **59**, 2658 (1987).
- 23) R. J. Walker and J. D. Fassett, *Anal. Chem.*, **58**, 2923 (1986).
- 24) 柴田知之・牧嶋昭夫・中村栄三, 日本地球化学会年会講演要旨集 (1989), p.73.
- 25) M. J. Allan, *EOS*, **69**, 1502 (1988).
- 26) 牧嶋昭夫, 日本地球化学会年会講演要旨集 (1989), p. 68.

Keywords

Cerium
Lanthanum
Isotope
Half life
Decay constant