鉛同位体組成分析法

Methods of Lead Isotope Analysis: A Review

清水 孚 道*

NOBUMICHI SHIMIZU

1. はじめに

岩石中にふくまれる鉛の現在の同位体組成は、その岩石が生成したときの同位体存在率と、生成以後現在までに、その岩石中のウラン・トリウムの壊変によって生じた放射性源の同位体存在率との和である。岩石中のウラン・トリウムの量と、岩石生成以後に生じた放射性源の同位体存在率との関係は、ストロンチウム同位体組成とルビジウムの関係と同じで、ルビジウム-ストロンチウム法、およびウラン-鉛法といった年代測定法の原理となっている。一方、岩石が生成したときの鉛同位体組成は、その岩石の母体が持っていたU/Pb比あるいはTh/Pb比の関数であり、これらの比の値は、地質学的過程(例えばマグマの生成や固結)で変化する。実際各種の岩石中のこれらの値はさまざまである。言葉をかえれば、ある岩石が生成したときに持っていた鉛同位体組成は、その岩石の母体を推定するのに役に立つ。さらに拡張すれば、大陸地殻の進化や、ひいてはマントルの進化の研究にも有力な方法のひとつになる。このような観点から、最近の数年間に、岩石中の鉛同位体組成の測定は急激に増加し、地質学的な問題のいくつかに大きな波紋をなげかけている。世界各地の研究所で多数のデータがだされるようになり、それらを比較して統一的な議論をするような段階になると、分析誤差、データの規格化、補正、などが当然問題になる。とくに多くの研究所でだされた分析値をあるダイアグラムにプロットして、測定点の分布から地球科学的に意味のある結論をみちびこうとするとき、それぞれの点を持つ誤差の範囲だけでなく、研究所間の系統的ずれによって点の相対的位置が変わることがありうる。

本稿では、鉛同位体分析におけるこれらの基本的な問題をのべてみたい。これらの問題は、当然試料中の鉛を抽出する方法や、測定の際の鉛の chemical form,あるいは質量分析計自体の検討をふくんでいる。そこで、まず測定法の変遷をふりかえって、種々の方法の持つ特徴をみておきたい。そして、種々の方法における分析誤差の検討をしたい。

本稿をまとめるにあたって、気体試料についての分析法について色々教えていただいた東京大学地震研究所佐藤和郎博士に感謝する。

2. 測定法の変遷

岩石や鉱物中の鉛同位体組成の本格的な研究は、Nier によってはじめられた。¹⁾彼は、方鉛鉱(galena, PbS)を硝酸あるいは塩酸で処理した後、ヨウ化ナトリウム溶液と反応させてヨウ化鉛を得た。これを、質量分析計のイオン化室附近におかれた炉の中で加熱し、蒸気をイオン化室にみちびいて、電子衝撃によってPb⁺イオンを発生させた。この方法によって、彼は、生成年代や産地のちがう方鉛鉱の鉛同位体組成に大きなばらつきがあり、Pb²⁰⁶に富むものは、Pb²⁰⁷やPb²⁰⁸にも富むという規則性があることを見出した。彼によって提出されたデータは、Holmes や Houtermans によって、地球の年令の計算に用いられた。^{2), 3), 4)}しかし、この方法の難点は、いくつもの試料をひき続いて分析しようとする時、前に分析した試料の影響をとりのぞくのに時間がかることであった。これは、ひとつには、ヨウ化鉛が不安定な化合物であるためであった。この欠点をとりのぞくために、Collins 等は、現在でも広く用いられている4-メチル鉛法を開発した。^{5), 6)}一度ヨウ化鉛にした試料に、Grignard 試薬

* 東京大学理学部地質学教室(東京都文京区本郷)

Geological Institute, University of Tokyo, Hongo, Tokyo.

を反応させて4-メチル鉛を得るのである。4-メチル鉛は室温でも蒸気圧が高く、ヨウ化鉛法にくらべて容易に蒸気を得ることができ、また安定な化合物であるために、質量分析計からの除去も簡単であるという利点をもっている。しかし、発生するイオンが数種類(Pb^+ , $\text{Pb}(\text{CH}_3)^+$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2^+$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$, および $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2)^+$ など) あって、それぞれちがった質量数の領域をしめ、また炭素の同位体組成の影響のために分析結果から鉛同位体組成の計算がはざつであることの他に、欠点として4-メチル鉛をエーテルから分離するのが困難であるということがあった。

これらの方法に共通した限界といえるのは、測定に必要な鉛が数mg以上であるという点である。このため、ppmのオーダーで岩石や鉱物にふくまれる鉛を、この方法で分離し、分析することは非常に困難である。また、気体試料としての測定では、拡散ポンプの水銀がイオン化することや、炭化水素がイオン化することによって、質量分析計の分解能がさがるといふ欠点もあった。

Patterson を中心とする人々は、これらの困難を解決するために、固体試料をもちいた鉛同位体分析法を開発し、隕石中や花崗岩中の種々の鉱物にふくまれる^{7), 8)} 微量の鉛を分離し、その同位体組成の分析に成功した。そして、彼等の得たデータは、隕石や地球の年令の議論の中心的存在になった。^{9), 10), 11)} 彼等によって開発された微量の鉛を抽出する方法は、後に改良されて、現在もっとも広く用いられている。この方法では、フッ酸と過塩素酸で分解された試料中の鉛は、クエン酸アンモニウムや青酸カリウムによって他のイオンを水溶液中に残し、pH9の状態、ジフェニルチオカルバゾン・クロロフォルム溶液によって分離される。これを過塩素酸で処理し、さらに硝酸、ホウ砂を加えて、水溶液の状態でタングステンフィラメントにのせられた。

固体を使う表面電離法がすぐれているのは、イオン化が選択的におきるために、質量スペクトルが非常にきれいになる点である。この他、気体試料にみられる“memory”の影響がないこと、および使用する鉛の量が極端にすくなくてすむという利点があった。しかし、この方法の欠点は、イオン電流が小さく、二次電子増倍管を使わなければならないために、あらたな補正が必要になること、および鉛と共に分離されたタリウムやビスマス、およびフィラメントから生ずるタン

グステンなどのイオンが存在することによって精度がおちることであった。微量の鉛を抽出する場合のタリウムやビスマスの混在については、同じ分離法を開発した Maynes および McBryde も苦心している。¹²⁾ これらの他に注意しなければならないのは、表面電離法ではイオン強度が時間と共に変化することであった。

Tilton および Nicolaysen,¹³⁾ また Chow および Mckinney¹⁴⁾ は、この方法を改良して、現在もっとも広く用いられている硫化鉛法を確立した。つまり、分離の最終段階で、硝酸鉛の水溶液中に硫化水素ガスをふきこんで硫化物として鉛を沈澱させ、それをタンタルフィラメントにのせるのである。Tilton および Nicolaysen によると、この方法が以前の固体試料の方法にくらべてすぐれているのは、イオン強度が大きいこと、および炭化水素のバックグラウンドがみられなくなったことである。¹³⁾ 微量の鉛を抽出する方法は、Catanzaro および Gast¹⁵⁾ によってさらに改良された。この方法では、酸で分解した試料にアンモニアガスを加えて、鉛を他のイオンと共に水酸化物として沈澱させ、これを塩酸でとからしてイオン交換樹脂を使って他のイオンから分離する。さらにジフェニルチオカルバゾンを用いて精製する。彼等はこの方法で得た鉛 10~20 μg を硫化物の形でタンタルフィラメントにのせて測定したところ、二次電子増倍管の必要がないほどのイオン強度を得たと報告している。

一方、4-メチル鉛法は、Grignard 試薬との反応によって得られたものを、ガスクロマトグラフを用いて精製することによって、より純粋な鉛試料を抽出できるようになっている。Richards¹⁶⁾ は、ふつうの Grignard 試薬では、50% の鉛を 4-メチル鉛にするのが限度だったのが、過剰のヨウ化メチルの存在下で、メチルリチウム (LiCH_3) との反応によって反応速度をたかめ、かつ鉛の回収率をあげることができるとのべている。しかし、この方法は現在使われていない。現在 UBC* の人々によって用いられているのは次のような方法である。¹⁷⁾ 粉末にした試料をアラングムの炉にいれて石英管の中に収め、水素ガスを流しつつ 900 $^{\circ}\text{C}$ に保って鉛を石英管内壁に付着させる。この操作を2度おこなって金属鉛を精製し、600 $^{\circ}\text{C}$ で 2-t-butyl peroxide の分解で得られたメチル基と反応させて4-メチル鉛を作る。さらにこれをガスクロマトグラフによって精製する。この方法は、硫化鉱物中にふくま

* University of British Columbia

れる少量の鉛の抽出にも有効に用いられる。

現在 USGS* で用いられている気体試料の方法は、ヨウ化鉛法である。この方法の中心は、試料中の鉛を純粋な硝酸塩としてとりだすことにあり、このために硝酸の濃度と温度による硝酸塩の溶解度のちがいを利用するという非常に単純なものである。1:1 硝酸で加熱しながら試料をとかし、これに濃硝酸を加えて冷却して硝酸鉛を沈澱させるという操作を数回くりかえすと非常に純粋な硝酸鉛が得られる。¹⁸⁾ 硝酸と水以外の試薬を使わず、操作も簡単であるという利点はあるが、この方法も、鉛が主成分である場合以外には使えない。

このようにして、方鉛鉱のように鉛が主成分である場合には4-メチル鉛法あるいはヨウ化鉛法で、また微量の場合には、イオン交換・ジフェニルチオカルバゾン・硫化鉛法で分離し、分析する方法が確立されて現在にいたっている。微量の鉛を抽出する最初の段階で、試料を真空中で熔融し、鉛を蒸着させる方法が Masuda によって実用化され、¹⁹⁾ Tatsumoto はさらに硝酸バリウム水溶液を用いて鉛をバリウムと共に沈澱させることによって、試料中の鉛の少なくとも 90% 以上を回収することに成功している。²⁰⁾ この方法は、高い回収率と、試薬からの鉛の汚染を少なくするという点で最もすぐれているといえる。

分離法の概要は確立しているとはいえ、固体試料の分析では、フィラメントにのせるときの鉛の chemical form は、硫化物以外のものが種々試みられている。これについては次節でふれることにする。

3. 分析誤差の検討

多くの研究所でだされたデータを比較する場合、それぞれの研究所におけるデータのばらつきの検討と、別々の研究所におけるデータの系統的なずれの有無の検討は重要である。とくに後者の検討のためには、標準試料の分析が必要である。これらの問題については、気体試料、固体試料のちがいに起因する分析誤差の性質のちがいがあるので、まずそれぞれの方法についてのべ、後に両者を比較する。

3.1 気体試料による分析の誤差

気体試料の分析誤差の原因としてまず考えなければならないのは、いわゆる tailing effect である。これは、ある質量数のピークの影響がとなりあうピークと

の間のベースラインに出て、ベースラインが上ってしまつて正確なピークの高さがよみとれなくなることである。これが、質量分析計内の圧力に依存することは実験的に知られており、補正されている。²²⁾ Kollar 等は、出来るだけ純粋な4-メチル鉛を作り、出来るだけ低い圧力下で測定することによって、tailing effect を少なくしようとしている。純粋な4-メチル鉛を得ることが最も重要で、彼等は、通常の Grignard 試薬によって作った4-メチル鉛を、ガスクロマトグラフを用いて精製している。

Kollar 等によって考え出された分析誤差を小さくする方法の一つに、looping method と呼ばれるものがある。これは、原理的には酸素同位体の測定に用いられているものと変りないが、ある試料 (A, B) の同位体組成を測定するときに、A, B の同位体組成を、ある標準試料 (S) の同位体組成からのずれとして測定するというものである。すなわち、まず A と S の差を測定し、次に A と B の差、最後に B と S の差を測定する。A, B, S におけるある同位体比 (例えば Pb^{206}/Pb^{204}) をそれぞれ x_A , x_B , x_S とすると、これら3回の測定における差の合計は、

$$(x_A - x_S) + (x_B - x_A) + (x_S - x_B) = 0$$

となるはずである。実際は分析誤差のために零からはずれた値を得るが、これを3回の測定に均等に存在する分析誤差の集積と考えてそれぞれの測定に分配し、この値と、 $x - x_S$ の値から、標準試料の値からの真のずれを決定し、標準試料の値を使って A, B の同位体比を求めるというものである。この方法によって、彼等は Broken Hill, および Mount Isa 両地域の方鉛鉱の鉛同位体組成の関係を、それまでよりもずっと明確に示すことができた。Table 1 は、上にのべた方法を明らかにするために、Ostic 等²¹⁾ の結果をそのまま示したものである。

Ostic 等は、上にのべた方法によって、tailing effect と、統計誤差の補正をしたが、さらに測定中のイオン強度の変化に対する補正もおこなっている。これは、ピークの高さを時間の関数としてとり、それを3次ないし5次の多項式で近似し、測定開始時におけるピークの高さとして表わすという方法である。これによって、測定開始から終了までの約1時間に、ピークの高さが非線型に約 3% 減少すること、また走査

* United States Geological Survey

Table 1. Example of looping method.

Sample No.	206 / 204	207/204	208/204
No. 249	18.5129	15.7429	38.8477
No. 250	18.5262	15.7629	38.8850
Difference (A)	-0.0133	-0.0200	-0.0373
Distributed error	0.0017	0.0075	0.0057
Corrected difference	-0.0116	-0.0125	-0.0316
No. 250	18.5116	15.7401	38.8149
No. 251	18.5062	15.7415	38.7990
Difference (B)	0.0054	-0.0014	0.0159
Distributed error	0.0017	0.0075	0.0057
Corrected difference	0.0071	0.0061	0.0216
No. 251	18.5245	15.7612	38.8718
No. 249	18.5216	15.7624	38.8674
Difference (C)	0.0029	-0.0012	0.0044
Distributed error	0.0017	0.0075	0.0057
Corrected difference	0.0046	0.0063	0.0101
A + B + C	-0.0050	-0.0226	-0.0170
(A+B+C)/3 = distributed error	0.0017	0.0075	0.0057
Difference relative to No. 251			
No. 249	-0.0046	-0.0063	-0.0101
No. 250	0.0071	0.0061	0.0216

速度が不規則であることの両方の影響を消去できると考えるのである。これらの補正をおこなった結果、約3年間に UBC でなされた標準試料の測定において、標準偏差は $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$ について $\pm 0.15\%$ 、 $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{204}$ について $\pm 0.17\%$ 、 $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$ について

$\pm 0.21\%$ である。²²⁾ Table 2 は気体試料についての分析値を比較するものである。Fig. 1 はこれを図示したものである。これらによって、気体試料の分析値は非常によく一致していることがわかる。

Table 2. Comparison of gas source analyses of Broken Hill standard sample (T-1003, UBC-1).

Author	Laboratory, method	206/204	207/204	208/204
Kollar et al.	UBC PbMe ₄ *	16.11 $\pm$ 0.04	15.53 $\pm$ 0.018	36.06 $\pm$ 0.041
Ostic et al.	UBC PbMe ₄	16.096 $\pm$ 0.024	15.506 $\pm$ 0.026	35.988 $\pm$ 0.07
Delevaux	USGS PbI ₂	16.14 $\pm$ 0.03	15.52 $\pm$ 0.03	35.98 $\pm$ 0.07
Richards	ANU** PbMe ₄	16.10	15.48	35.99
Stacey et al.	USGS PbMe ₄	16.092 $\pm$ 0.004	15.506 $\pm$ 0.005	36.005 $\pm$ 0.013

* Lead tetramethyl

** Australian National University

Fig. 1. Comparison of gas source analyses of a standard sample (T-1003).

K: Kollar et al.; D: Delevaux; O: Ostic et al.; S: Stacey et al.;

R: Richards; A: Doe, solid source PbS method; B: Cooper and

Richards, solid source oxalate method.

3.2 固体試料による分析の誤差

固体試料の分析誤差の最大の問題は、測定中における同位体分別である。二次電子増倍管を使う場合には、conversion dynode のレスポンスがイオンの質量に依存するので、分析結果に補正を要することはよく知られている。そしてこの補正係数は、あらかじめ組成のわかっている試料、あるいは人工的にいくつかの同位体を既知のわりあい混合したものを測定することによって容易に得ることができる。問題の同位体分別は、質量分析計のイオン化室のフィラメントで試料が加熱され気体になるときに起こると考えられているが、この現象の詳細は明らかではない。

Doe 等^{26), 27)} は、フィラメントの物質のちがいによって同位体組成測定値がことなることを報告している。ある標準試料をタンタルフィラメントで測定すると、 $Pb^{206}/Pb^{204} = 16.62 \sim 16.70$, $Pb^{206}/Pb^{207} = 1.0732 \sim 1.0733$, $Pb^{206}/Pb^{208} = 0.4568 \sim 0.4574$ であるのに対し、レニウムフィラメントを使うと、 $Pb^{206}/Pb^{204} = 16.71 \sim 16.75$, $Pb^{206}/Pb^{207} = 1.0704 \sim 1.0708$, $Pb^{206}/Pb^{208} = 0.4541 \sim 0.4552$ という値を得る。この相違

は、後にのべるように分析誤差をこえたものであり、使用するフィラメントの物質による補正も必要となる。Doe 等²⁸⁾ は、硫化鉛を使う表面電離法における分析誤差の原因としての可能性を、次の6種類の実験で示している。1) フィラメント上の試料の位置、2) 長時間の測定、3) 真空、4) 他の陽イオンの影響、5) 沈澱を作ってから測定までの時間の影響、6) 測定に使う試料の量、である。0.1% 程度の変動を生ずるものを除くと、これらのうちで重要なのは 5) および 6) である。沈澱を作って一部をすぐ測定し、残りを一週間放置して再び測定すると Pb^{206}/Pb^{204} 比で 0.75%, Pb^{207}/Pb^{204} 比で約 1.0% の変動が生じた。また試料の量が $20\mu g$ および $80\mu g$ の場合の同位体比を比較すると、同じ量を使った場合の Pb^{208}/Pb^{204} の変動は、 $20\mu g$ のとき 0.6%, $80\mu g$ のとき 0.8% であった。さらに、 $80\mu g$ の場合は、 $20\mu g$ のときより約 1% 高い同位体比を与えることがわかった。これらの影響をできるだけ除いても、同一の試料をくりかえし測定したときに、Fig. 2 に示すような規則的なばらつきがみられる。もし、同位体

Fig. 2. Systematic variation of solid source measurements. Open circles for GS/4: Re filament. Solid circles for GS/4: Ta filament. Data for GS/4 are taken from Doe et al.(1967), and those for T-1003 are from Cooper and Richards(1966). X: average value given by Catanzaro(1967).

比測定におけるばらつきが、最も存在率の低い同位体である Pb^{204} の測定にのみ起因するのなら、この図において点のばらつきは水平になるはずである。また、原因は別にして、測定のばらつきが全く random なものであったら、図中の点は全く不規則な分布をするにちがいない。図において、最小自乗法で求めた直線の傾斜と同位体比の平均値から、 $(Pb^{208}/Pb^{204})_{av} \times$ (slope) を計算すると、0.945 という値を得るが、これは、測定におけるばらつきが同位体比の質量数の差に比例するような同位体分別に起因すると考えた場合の値 1.00 によく一致している。またこの図において、フィラメント物質のちがいによる同位体分別の大きさにも相違があることが明らかである。

Cooper および Richards²⁹⁾ は、鉛化合物が揮発性であることが、固体試料の分析における同位体分別の原因の一つになっていると考え、硫化鉛よりも揮発性の小さい化合物として鉛を抽出し測定することを試みている。彼等は、鉛のシウ酸塩を真空中で加熱すると金属鉛と酸化鉛に分解することを利用した。シウ酸塩は無色のために抽出過程でみにくいこと、および、過剰のシウ酸アンモニウムが存在すると、可溶性の錯イオンを作るおそれがあるという難点があるが、純粋な形で微量の鉛を抽出することができた。Fig. 2 には、

彼等の結果もあわせて示してあるが、Doe 等の結果と比較すると、この方法での同位体分別は、硫化鉛法と同等あるいはそれ以上であり、0.12~0.32% という測定値のばらつきからいっても、それほどすぐれた方法とはいえない。

上にのべた方法は、いずれも単一フィラメントによる測定であるが、Catanzaro^{30), 31)} は、最近三重フィラメントを使うことによって、分析精度をいちぢるしく向上させることができると報告している。彼は、塩化物、硝酸塩、水酸化物の3種類について検討し、硝酸鉛と水酸化アンモニウムを、レニウムフィラメント上で混合し、水酸化物の沈澱を作る場合が最も強い安定したイオン流を生じたとのべている。三重フィラメントが高い精度を得るのは、試料の量など通常の単一フィラメント法での誤差の原因の影響が極端に低くなるためであるが、この他に、単一フィラメントの分析では、イオン電流が次第に増加してくるのを待って測定する必要があるのに対し、三重フィラメントでは、シグナルの大きさや、データをとりはじめる時を全く自由にコントロールできるという利点がある。

Table 3 に、上にのべた固体試料の分析結果を3種類の標準試料について示す。CIT 標準試料について注目すべきことは、前にふれたように、フィラメン

Table 3. Comparison of solid source analyses of standard samples (CIT Standard, GS/4, and T-1003).

Author	Laboratory, method	206/204	206/207	206/208
(A) CIT Standard				
Doe et al.	USGS, PbS(Ta)	16.633 ± 0.07	1.0732 ± 0.0016	0.4572 ± 0.0015
Doe et al.	USGS, PbS(Re)	16.752 ± 0.049	1.0701 ± 0.0017	0.4541 ± 0.0013
Doe et al. ²⁸⁾	USGS, PbS(Re)	16.754 ± 0.049	1.0700 ± 0.0017	0.4543 ± 0.0013
Tatsumoto ³³⁾	USGS, PbS(Re)	16.744 ± 0.041	1.0707 ± 0.0010	0.4547 ± 0.0011
Cooper and Richards	ANU, Oxalate	16.784 ± 0.012	1.0687 ± 0.0016	0.4538 ± 0.0009
Gast et al. ³⁵⁾	USGS, PbS(Ta)	16.72	1.0718	0.4556
		16.75	1.0703	0.4547
Catanzaro	NBS, Triple Pb(OH) ₂	16.625 ± 0.017	1.0743 ± 0.0004	0.4580 ± 0.0002
Delevaux.	USGS, PbI ₂ (gas)	16.76 ± 0.03	1.0736 ± 0.002	0.4579 ± 0.0009
(B) GS/4 standard				
Delevaux et al.	USGS, PbS(Ta)	16.21 ± 0.019	1.0472 ± 0.0006	0.4496 ± 0.0005
Catanzaro	NBS, Triple Pb(OH) ₂	16.160 ± 0.017	1.0489 ± 0.0004	0.4508 ± 0.0002
Delevaux et al.	USGS, PbI ₂ (gas)	16.27 ± 0.034	1.0487 ± 0.0009	0.4507 ± 0.0005
(C) T-1003 standard				
Cooper and Richards	ANU, Oxalate	16.111 ± 0.008	1.0362 ± 0.0007	0.4458 ± 0.0004
Doe ³²⁾	CIW, PbS(Ta)	16.07 ± 0.07	1.0356 ± 0.0016	0.4460 ± 0.0014
Hamilton ³⁶⁾	Oxford, PbS	16.13 ~ 16.22		

トの物質による同位体組成のちがいが誤差のはんいをこえてみられることである。また、最も精度の高い Catanzaro の測定値は、タンタルフィラメントを使った場合の値にちかいことも注目しておきたい。Fig.3 は、Table 3 に示した結果の一部を図示したものである。

最も広く利用されている硫化鉛法の分析において、上にのべたような質量数に依存したばらつきがあり、フィラメントの物質による系統的な差があることから、問題になるのは、同位体分別の補正の方法と、inter-laboratory comparison の方法である。ストロンチウム同位体の分析においてみられる同位体分別は、よく知られているように、 $Sr^{86}/Sr^{88}=0.1194$ に対して補正される。これは、これらの同位体には、放射性親同位体がないと考えられるために、天然のストロンチウムでは、この比は一定であるという仮定にもとづいている。しかし、鉛の場合は、安定な4つの同位体のうち3つまでが放射性親同位体を持っているので、

Fig.3. Comparison of solid source analyses of CIT standard. C: Catanzaro, triple filament; DT: Doe et al. Ta filament; G: Gast, Tilton, and Hedge; T: Tatsumoto; D: Doe et al. Re filament; CR: Cooper and Richards, oxalate; De: Delevaux, PbI₂ gas source.

このような方法は使えない。例えば、Cooper および Richards が示したように、ある試料をくりかえして測定したときの Pb^{206}/Pb^{208} の平均値に対して補正するという方法によって再現性は高くなるが、これは、interlaboratory comparison には使えない。Doe 等^{(27), (34)} は、すべての同位体比を、タンタルフィラメントを使用したときの測定値に対して独立に補正しているが、これによって、フィラメント物質のちがいによるずれだけは補正されても、同位体分別の影響を補正する方法としては不完全である。しかし、前にのべたようにタンタルフィラメントの測定値は、最も精度の高い三重フィラメントの測定値に近い。したがってこの補正法は、実際には真実に近い値を得るかも知れない。同位体分別の補正をくわしく行なうには、例えば、ある標準試料について、信頼できる気体試料の測定平均値のある同位体比に対して固体試料測定の同じ同位体比の補正係数を計算し、同位体分別についての仮定（質量数差に比例するという仮定）をもとにして他の同位体比の補正係数を計算する、という方法をとればよいかも知れない。しかし、これを正確に行なうには、同位体分別の詳細を知らなければならない。表面電離法における同位体分別に関する基礎的研究は是非必要である。

上にのべたように、気体試料と固体試料では、測定誤差の性質に大きなちがいがある。Fig. 4 に気体試

Fig. 4. Variation of gas source measurements. Open circles: GS/4, PbI_2 method, Delevaux et al. Solid circles: T-1003, $PbMe_4$ method, Ostic et al.

料による標準試料の測定結果を示すが、これを Fig. 2 と比較すると2つの方法によるちがいはより明らかになる。気体試料の測定にみられるような全く不規則なばらつきにおいては、標準偏差は完全に本来の意味を持つが、上にのべたような系統的なばらつきを示す固体試料の場合は注意が必要である。

前節でのべたように、2つの測定法は、鉛含有量が非常にちがう試料の研究によって独立に発達してきた。分析結果から、地球科学的に意味のある議論をしようとする場合、試料の産地産状を考慮にいれなければならないのは当然である。気体試料の測定に用いられる試料は、鉛分離法の性質上鉛の鉱石鉱物に限られるので、鉱床の成因に関する議論に寄与はできても、地殻の進化とか、マンツルの進化といった問題を議論するためには、現在の段階では、鉱床の成因自体に関する地質学的研究の進歩をまたなければならない。これに対して固体試料の測定法には、この限定はなく、マンツルの問題に対する第一歩として、玄武岩中の鉛同位体の測定がおこなわれており、大陸地殻の進化に関しても、ある程度の成果がある⁽³⁷⁾。しかし、分析結果の解析法は2つの方法について変わるわけではなく、鉛同位体の進化過程を追跡することから出発する。このためには、分析結果を、同位体比を座標軸にとった図における測定点の分布を問題にする必要がある。この場合、固体試料の測定に、上に述べた決定的困難が存在することが問題になってくるわけで、これは現在の段階における固体試料分析法の大きな限界であるといえる。

(昭和43年7月19日受理)

文 献

- 1) A.O.Nier; *Jour. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1571 (1938).
- 2) A.Holmes; *Nature*, **157**, 680 (1946).
- 3) A.Holmes; *Nature*, **159**, 127 (1947).
- 4) F.G.Houtermans; *Nuovo Cimento*, **10**, 1623 (1953).
- 5) C.B.Collins, J.R.Freeman, and J.T.Wilson; *Phys. Rev.*, **82**, 966 (1951).
- 6) C.B.Collins, R.M.Farquhar, and R.D.Russell; *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **65**, 1 (1954).
- 7) C. Patterson, H. Brown, G. Tilton, and M. Inghram; *Phys. Rev.*, **92**, 1234 (1953).
- 8) G.R.Tilton, C. Patterson, H. Brown, M. Inghram,

- R.Hayden, D.Hess, and E.Larsen Jr.; *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **66**, 1131 (1955).
- 9) C.Patterson, G.R.Tilton, and M.Inghram; *Science*, **121**, 69 (1955).
- 10) C.Patterson; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 151 (1955).
- 11) C.Patterson; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 230 (1956).
- 12) A.D.Maynes, and W.A.E.McBryde; *Anal. Chem.*, **29**, 1259 (1957).
- 13) G.R.Tilton, and L.O.Nicolaysen; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 28 (1957).
- 14) T.J.Chow and C.R.McKinney; *Anal. Chem.*, **30**, 1499 (1958).
- 15) E.J.Catanzaro and P.W.Gast; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **19**, 113 (1960).
- 16) J.R.Richards; *Mikrochim. Acta*, **1962**, 620 (1962).
- 17) T.J.Ulrych and R.D.Russell; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 455 (1964).
- 18) J.C.Antweiler; *U.S.G.S.Prof. Paper 475-C*, 166 (1963).
- 19) A.Masuda; *Jour. Earth Sci. Nagoya Univ.*, **10**, 117 (1962).
- 20) M.Tatsumoto; *Science*, **153**, 1094 (1966).
- 21) F.Kollar, R.D.Russell, and T.J.Ulrych; *Nature*, **187**, 754 (1960).
- 22) R.G.Ostic, R.D.Russell, and R.L.Stanton; *Canad. Jour. Earth Sci.*, **4**, 245 (1967).
- 23) M.H.Delevaux; *U.S.G.S. Prof. Paper 475-B*, 160 (1963).
- 24) J.R.Richards; *Jour. Geophys. Res.*, **67**, 869 (1962).
- 25) J.S.Stacey W.J.Moore, and R.D.Rubright; *Earth Planet. Sci. Letters*, **2**, 489 (1967).
- 26) B.R.Doe, G.R.Tilton, and C.A.Hopson; *Jour. Geophys. Res.*, **70**, 1947 (1965).
- 27) B.R.Doe, C.E.Hedge, and D.E.White; *Econ. Geol.*, **61**, 462 (1966).
- 28) B.R.Doe, M.Tatsumoto, M.H.Delevaux, and Z.E.Peterman; *U.S.G.S. Prof. Paper 575-B*, 170 (1967).
- 29) J.A.Cooper and J.R.Richards; *Earth Planet. Sci. Letters*, **1**, 58 (1966).
- 30) E.J.Catanzaro; *Jour. Geophys. Res.*, **72**, 1325 (1967).
- 31) E.J.Catanzaro; *Earth Planet. Sci. Letters*, **3**, 343 (1967).
- 32) B.R.Doe; *Jour. Geophys. Res.*, **67**, 2895 (1962).
- 33) M.Tatsumoto; *Jour. Geophys. Res.*, **71**, 1721 (1966).
- 34) B.R.Doe; *Jour. Petrol.*, **8**, 51 (1967).
- 35) P.W.Gast, G.R.Tilton, and C.E.Hedge; *Science*, **151**, 1181 (1964).
- 36) E.I.Hamilton; *Earth Planet. Sci. Letters*, **1**, 30 (1966).
- 37) C.Patterson, and M.Tatsumoto; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1 (1964).