

地球化学の話

⑧

同位体地質学〔4〕

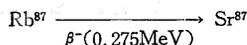
とくにU・Th・PbおよびRb・Srについて

倉 沢 一

ルビジウム-ストロンチウム法

(1) ルビジウム-ストロンチウム法の歴史と原理

ルビジウム-ストロンチウム法による年令測定は1937年 ハーン ストラスマンらによって行なわれたのがはじめである。この方法は



の壊変を用いたものである(カッコ内はβ線のエネルギー)。彼らは Rb⁸⁷ の半減期を 6.3×10¹⁰年とした。しかしその後の研究によると半減期は 4.3~6.4×10¹⁰年とされ 現在でも人によって5.0あるいは 6.0×10¹⁰年などの異なった数値を用いている。これらの数値は間接的に 同一鉱物あるいは同一岩石 さらに同じ地質学的層序の物質を用いて 他の方法(U-Th-Pb法やK-Ar法)によって求められたもので このようなばらつきを示している。今のところ オルドリッチら (L.T. Aldrich et al. 1956) その他によってえられた 5.0×10¹⁰年 という値が最適値であるといつてさしつかえないようである。ルビジウム-ストロンチウム法の確立は前述のハーンらによって1937年にはじまり その後 エクルンドやハックスエルらによってなされた。それから今日まで急速な技術の進歩により Rb⁸⁷の半減期 ルビジウム同位体比測定 ストロンチウム同位体比測定あるいは Rb⁸⁷ の壊変定数(λ)測定が続けられた。

天然のルビジウムは

Rb⁸⁵ 72.15(%)

Rb⁸⁷ 27.85

であり Rb⁸⁷が放射性的の核種である。ルビジウムの同位体比はシールド(W.R. Shields 1963)によると異なった産地 産状にもかかわらず同一で

第1表 最近の Rb⁸⁷ の壊変定数の使用例

壊 変 定 数	著者あるいは研究所	使 用 年
1.39×10 ⁻¹¹ yr ⁻¹	Aldrich ら	1958
"	Allsopp ら	1962
"	Tilton ら	1962
"	Doe	1962
1.47×10 ⁻¹¹ yr ⁻¹	L.G.O.	1962
"	Hill	1964
"	Jäger	1962
"	Gillett ら	1961

Rb⁸⁷/Rb 全量=0.278 原子比をすべての研究者が使用している

Rb⁸⁵/Rb⁸⁷=2.5995±0.0015

(Rb⁸⁵/Rb全量=0.2778原子比)

とされている。Rb⁸⁷ は普通のルビジウムの中に27.85%含まれているわけであるが 上述のように半減期が非常に長く 一般にルビジウムを含む鉱物中での放射性源ストロンチウムは微量である。すなわち Rb⁸⁷ と Sr⁸⁷ の原子数を それぞれ N(Rb⁸⁷) N(Sr⁸⁷) とすると t 年間における N(Sr⁸⁷) の生成は

$$N(\text{Sr}^{87}) = N(\text{Rb}^{87}) (e^{\lambda t} - 1)$$

$$\lambda(\text{Rb}^{87}) \approx 0.693/T = 1.1 \times 10^{-11}/\text{年}$$

とあらわすことができる。このλは古い値であるが最近では第1表のように2種類の定数が用いられておりどちらがよいかは研究者の好みによっている。この壊変定数(第1表)は β線スペクトルが低エネルギー領域をもち 非常に薄い測定試料でもβ線の自己吸収のために正確に測定しがたいものである。定数の一つの1.39×10⁻¹¹yr⁻¹ は オルドリッチら (Aldrich et al. 1956) によって求められたもので 地質学的に定められたものである。すなわち 一致した地質年令をもつウラン鉱物と共存する鉱物において Rb⁸⁷ および 放射性源 Sr (Sr* と表現する)の量から算出されたものである。もう一つの 1.47×10⁻¹¹yr⁻¹ は フリンとグレンデニン (Flynn & Glendenin 1959) によって実験的に測定されたものである。カルプ(Kulp)らはK-Ar法による地質年令とよく一致するという理由から後者を用いていたが最近の隕石の研究結果などから前者を採用している。後者を用いると前者に比べて Rb-Sr 年令が5.5%少なくなる。

Rb⁸⁷の半減期(第2表)はかなり長く 古い岩石中에서도その壊変生成物のSr⁸⁷はそれほどたまっていないことは前にも述べたが たとえば1%のRbを含むリシヤ雲母(lepidolite) 1g中で10⁸年(1億年)間に蓄積するSr⁸⁷は1.4×10⁻⁶g(10ppm)となる。このSr⁸⁷が試料中にはじめから含まれていたストロンチウムよりはるかに多ければよいが そうでない場合が多い。Rb-Sr法もK-Ar法と同じように 試料中に生成蓄積したSr⁸⁷を測定するのであるが 地殻の平均組成ではRbもSrもほとんど同じ程度含まれており 試料中にははじめからかなりの量のSrが含まれていると考えられる(第3, 4, 5表)。しかし幸いなことに Srの同位体組成は第6表のように

第2表 Rb⁸⁷ の半減期測定例

研究者	(年)	半減期(10 ¹⁰ 年)
Hahn, Rothanback	(1919)	7.3
Mühlhoff	(1930)	12.0
Orbain	(1931)	4.4
Strassman, Walling	(1938)	6.3
Chaundhury, Sen	(1942)	7.5
Eklund	(1946)	5.8
Haxel, Houtermans, Kemmerich	(1948)	6.0
Kemmerich	(1949)	4.1
Curran, Dixon, Wilson	(1951)	6.2
Curran, Dixon, Wilson	(1952)	6.4
Lewis	(1952)	5.9
Geese-Bähnisch, Huster, walcher	(1952)	4.8
McGregor, Wiedenbeck	(1952)	6.4
McGregor, Wiedenbeck	(1954)	6.2
Flinta, Eklund	(1952)	6.1
Geese-Bähnisch, Huster	(1954)	4.3
Fritze, Strassmann	(1956)	4.6
Wetherill, Tilton, Davis, Aldrich	(1956)	5.0
Aldrich, Wetherill, Davis, Tilton	(1956)	5.0
Libby	(1957)	4.9
Aldrich, Wetherill	(1958)	4.9
Flynn, Glendenin	(1959)	4.7
Rausch, Schmidt	(1960)	4.7
Ovchinnikowa	(1960)	5.0
Egelkraut, Leutz	(1961)	5.8
Beard, Kelly	(1961)	5.3
McNair, Wilson	(1961)	5.3
Leutz, Wenninger, Ziegler	(1962)	5.80
Fritze, MacMullin	(1964)	4.6

第3表 地殻の岩石中に含まれるルビジウムおよびストロンチウム
(地殻下部玄武岩層および深海堆積物を除く)

代表岩石	地殻における全量 10 ¹⁶ トン	Rbの量 10 ¹⁰ トン	Srの量 10 ¹⁰ トン
Granodiorite	8,950	109,000	394,000
Diorite	1,167	10,300	58,200
計	10,117	119,300	452,200
Shale	920	13,700	27,600
Sandstone	146	875	<300
Limestone	298	<150	18,200
Graywacke	33	290	1,650
Andesite	71	620	3,550
Rhyolite	13	255	256
計	1,481	15,890	51,556

第4表 火成岩中のルビジウム ストロンチウムの含有量

岩石	Rb 含有量 (ppm)	Sr 含有量 (ppm)	Rb/Sr
Cranite	196 (290)	197 (245)	1.00
Granodiorite	122 (9)	440 (85)	0.28
Syenite	136 (14)	156 (2)	0.87
Diorite and Andesite	88 (21)	500 (13)	0.18
Gabbro and Basalt	32 (331)	440 (612)	0.07
Olivine basalt	18 (11)	440 (11)	0.04
Eclogite	6.9(1)	149 (1)	0.05
Anorthosite	0.6(1)	280 (2)	0.002

カッコ内の数字は平均をとった分析例の数

第5表 堆積岩中のルビジウム ストロンチウム含有量

岩石	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr
Shale	149(29)	300(69)	0.50
Limestode	<5(7)	610(160)	<0.008
Sandstone	60(4)	<20	≈3
Deep sea clay	110(8)	720(98)	0.15
Globigerina ooze	10(6)	800(3)	0.012
Sea water	0.117(3)	7.2(1)	0.016

第6表 ルビジウムとストロンチウムの同位体組成

同位体	存在量比	
Rb ⁸⁷	27.85	Nier(1950)
Rb ⁸⁶	72.15	
Sr ⁸⁸	82.56	Bainbridge and Nier(1950)
Sr ⁸⁷	7.02	
Sr ⁸⁶	9.86	
Sr ⁸⁴	0.56	

第7表 鉱物中の Rb 含有量

鉱物名	Rb 含有量 (ppm)
カリ長石(K-feldspar)	約 300
黒雲母(biotite)	200 ~ 500
白雲母(muscovite)	200 ~ 500
リシヤ雲母(lepidoilite)	約 1(%)

Sr⁸⁷ が少量であるので その補正はアルゴンの場合より正確に行なうことができる。 10⁸~10⁹ 年前ではこのSr同位体組成はおそらく変化していたと考えられるが その違いはほとんど問題にならない。 したがって Sr⁸⁷ ははじめから含まれていたとすれば Sr⁸⁴ 86 88 も当然含まれていたことになる。 そこで試料中の Sr⁸⁶ の量を測定して それに相当する Sr⁸⁷ (第6表からわかるように天然の存在比を仮定して 7.02/9.86=0.712 倍にして求めたもの) が生成時にすでにあったものとして Sr⁸⁷ 全量から差し引いて放射性源 Sr⁸⁷ の量を算出する。 この量が試料が生成してから現在までの時間 t の間に壊変した Rb⁸⁷ の量であるとして年令(T)が

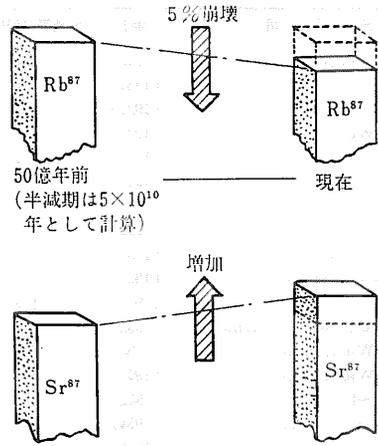
$$T(\text{年令}) = \frac{\text{放射性源 Sr}^{87}(\%) \times 1}{\text{Rb}^{87}(\%) \times \text{Rb}^{87} \text{の壊変定数}(\lambda)}$$

$$(t = \frac{N_0 - N}{\lambda N} \text{式から})$$

のように Rbの半減期が長いために簡単に求められる。

いままで述べてきたことから 地殻中の放射性源同位体の存在比は 時とともに非常にゆっくり変化することがおわかりいただけたと思う。 これは地殻中の全親元素の非常にゆっくりした平均的な壊変に対応している。 地表面の岩石は 約0.035%の Rbと0.022%の Srを含むとされている。 この2つの元素の同位体の量比は 第

1図のように表わせる。 Rb^{87} が 現在鉱物に含まれている量および壊変速度を知れば 過去の任意の時点での量を算出できる。 Rb^{87} は壊変して Sr^{87} をつくるから 同様にして Sr^{87} の変化を計算することもできる。 放射性 Rb^{87} の壊変速度では その半量が壊変するのに 500 億年かかる (つまり半減期が500億年)。 いいかえれば地球が生成して以来約 5% の Rb^{87} が壊変した。 Rb^{87} は地殻中に Sr^{87} の 6 倍存在する。 したがって Sr^{87} の 30% は地球生成後にできた放射性のものであろう。 年令の古い したがって Rb を多量に含まない Sr 鉱物を実際に分析してみるとそのようにはなっていない。 変化はもっと少ない。 このことは 地殻中に Rb が多量に濃集している一方 上部マントル中には Sr にくらべて Rb が非常にわずかしか含まれていないことによるものである。 上部マントルと地殻における元素の相対的濃度差についての手がかりを与える点について このことは興味ある事実である。 前回の地質ニュースの記事に述べた 地殻と隕石との関係で示した濃縮度とてらしあわせて色々面白いことが考えられよう。 これらのことは項を改めて記そう。



第1図 Sr^{87} の生成を示す (ハーレイによる)

(2) 岩石 鉱物中のルビジウムとストロンチウム

天然には Rb を主成分とした鉱物は存在しない。 また Rb は K ほど多量に鉱物中に含まれていない。 まして一般に Rb を含む鉱物中の放射性源 Sr は微量である。 岩石を扱う場合の一つの単位である造岩鉱物中で比較的 Rb の多い鉱物と その Rb 含有量を示すと第7表のようになる。 このように Rb を多量に含む適当な試料を見つけることは $K-Ar$ 法についてよりもはるかに困難であり しかも注意を要する。 鉱物による測定可能な地質年令は

カリ長石	300×10^6 年
黒雲母	30×10^6 年
白雲母	50×10^6 年
リシヤ雲母	3×10^6 年

程度の若い値がえられる。 しかしこの適応性の限界は 鉱物に含まれる common Sr の量による分析精度の良否による。 リシヤ雲母は Rb 含有量が大きく、かつ common Sr が少ないので 上記のような若い地質年令測定が可能であるが 産出がまれな鉱物であるため一般的ではない。 黒雲母は自然界に広く産出する鉱物で地質年令測定の適用範囲が広い。 この鉱物を地質年令測定に用いたのはヘルツォグら (L.F. Herzog et al. 1953), アルドリッチら (L.T. Aldrich et al. 1955) である。 $Rb-Sr$ 法では鉱物中に放射性源ではない Sr つまり common Sr を含むことは好ましくない。 場合

によっては そのために測定不可能の試料となることもある。 各種珪酸塩鉱物中の common Sr のおよその量を第8表に示す。 また黒雲母に含まれる微粒結晶の磷灰石 クサビ石 緑レン石 ヨウレン石 金紅石 チタン鉄鉱などには common Sr が多量に含まれるので これらの微粒鉱物を多く含むものについては注意を要する。 一般に 黒雲母による年令より カリ長石による年令が大きくなる (ジレットイら B.J. Gilletti et al. 1962) とされている。 これはそれぞれの結晶構造の問題もあろうが 後者に common Sr が多く含まれていることと関連するらしい。

各種岩石中の Rb および Sr 含有量はすでに第4 5表に示した。 $Rb-Sr$ 法においては 試料中の Rb/Sr 比が大きいかほどよい測定結果がえられるが Rb/Sr が < 5 のものではむずかしいとされている。 しかし これも測定技術と精度の向上によって克服されつつある。 ともかく 造岩鉱物による年令測定と 全岩石による測定とをうまく組み合わせて地質年令測定が行なわれており 前者は鉱物晶出年令を 後者はその岩石の原岩 (た

第8表 珪酸塩鉱物中の common Sr 含有量

鉱物名	およその common Sr 含有量(ppm)
緑レン石	極多
輝角閃石	1,000 ~ 極多
磷灰石	200 ~ 極多
斜長石	2,000 ~ 5,000
カリ長石	500 ~ 4,000
緑泥石	200 ~ 2,000
白雲母	100 ~ 500
黒雲母	10 ~ 500
氷長石	5
リシヤ雲母	5
石英	0 ~ 5
	< 1

たとえば変成岩の)の年令がえられる というような研究もさかんにってきている。 Sr^{87}/Sr^{86} をもとにして岩石の成因を議論する場合 カコウ岩のように Rb 含有量が多い岩石でも 地球の年令 4.5×10^9 年 (45億年) 間の Sr^{87}/Sr^{86} の変化量はせいぜい 6% 一方玄武岩のような Rb の少ないものでは その変化量はおよそ 0.1% 程度にすぎない。

(3) ルビジウム-ストロンチウム法の一般論

詳細な計算方法と測定法 分析法は次回に述べる。

年令測定法を実際に行なう場合 岩石 鉱物の試料から微量の Rb Sr を完全に全部とりだしてその量を測定することは非常に困難であるので 同位体希釈法 (isotope dilution method) で定量が行なわれる。同位体希釈分析は 分析したい元素の同位体比と異なった しかもあらかじめその組成のよくわかった元素を一定量加え 混合したものについて その元素の同位体組成の変化からもとの混合前の元素の量を求める方法である。

放射性源でない Sr が 一般の場合 試料中にかなりの量見出されるので Sr については質量分析によって同位体の存在比を測定し 放射性源 Sr^{87} の量を算出することが必要である。

Rb-Sr 法による年令測定は とくに Rb の測定における誤差からくる年令誤差が問題になるのである。 Rb および Sr の測定は やはり通常同位体希釈法によって精度よく求められるが その系統的誤差は

- ① 試料の分解不十分 スパイクの混合不十分 および化学処理の不適當なための同位体分別作用などの化学的なものからもたらされること
- ② スパイクの量の間違いからくること
- ③ 同じ質量元素による誤差 たとえば Sr^{87} と Rb^{87} とは測定上同一位置に現われることからつまり Rb を完全に Sr より分離しておくことや イオン発生フィラメントの焼出しによって Rb を追出した後に Sr を測定すること
- ④ 試薬 装置および実験室での外的汚染
- ⑤ 質量分析計の装置自体に由来する誤差

これは たとえば 質量差別があっても スパイクをよく補正して測定してあれば相互に打消しあい ある程度救われる。 不規則な誤差は試料とスパイクの量を加減することによりある程度少なくすることが可能である。たとえば ドッドソン(Dodson 1963)によると Sr のスパイクにおいて

$$Sr^{88} : Sr^{87} : Sr^{86} : Sr^{84} = 23.74 : 3.94 : 47.61 : 24.70$$

の場合スパイクと試料 Sr の比が 0.67 が最適であり また同上の比が 33.89 : 3.59 : 11.92 : 50.60 の場合にはスパイクと試料 Sr の比が 1.9 の割合が最適となるこ

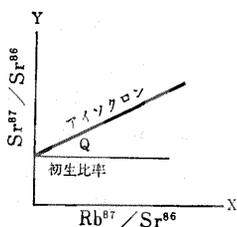
とを算出している。 K や Rb の微量な場合は同位体希釈法による方法がよいことはもちろんであるが 多くの研究所では 炎光分析 (Flame-photometry) によって定量し とくに K については非常に高い精度を出している。 鉱物中に 地質年令に相当する以上に $*Sr^{87}$ (放射性源 Sr^{87} のこと) が含まれている例は数多く報告されている。 たとえば ペグマタイト中のソウ長石は非常に Rb が少ないのに $*Sr^{87}$ が過剰にあり 理論的には $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.710$ 程度であるべき値が 0.753 に達する例 (ジレットら Giletti et al. 1961) や リン灰石や緑レン石中に過剰の Sr^{87} がある例 (コンプストンら Compton et al. 1959) が報告されている。 また アルソップ (Allsopp 1961) によると 非常に古い花コウ岩には Sr の "total rock age" 法による計算から 長石 黒雲母 緑泥石は $*Sr^{87}$ が失われた若い年令が またこれに対して 白雲母 リン灰石 緑レン石ではそれが増加して 年令が古くでることなどが報告されている。

岩石 鉱物の生成年令 あるいは変成作用については測定された年令やその成因とが組み合って 複雑な話しになるので改めて記す。 しかし 地質年令の測定には次の点に注意しなければならない。

たとえばある岩石が変成作用を受けた場合 もとの岩石を構成する鉱物が再結晶して 放射性元素の分布が変わりその時期の年令(原岩より若い)が刻まれることになる。しかし その岩体を大きくみれば その範囲内では化学的に閉じた系 (closed system) と考えられ いわゆるアイソクロン [(同時線あるいは等時線 Isochron; F.G. Houtermans, Z. Naturforsch' 2a 322(1947))] を用いて変成以前の原岩の生成年令が求められると考えられている。この原岩の年令と 変成作用 (複変成作用もあるとすると一層複雑になる) との関係をとらえる方向は一つの岩体を扱うときに 一つ一つの鉱物の年令と 岩石全体との結びつきをうまく利用した新しい変成論に役立つようとしている。

また 前回に K-Ar 法における Ar のにげ出しについて触れたように 各種の年令測定法の対象である放射性元素のにげ出しも重要な研究分野である。 とくに強い作用 たとえば いわゆる変成作用などを受ければそれぞれの鉱物単位で 放射性元素の移動を考えなければならぬことはもとより P-T 条件とその場の chemistry とその変化も考慮しなければならない。

つぎの問題は 前にも記したように たとえば $*Sr^{87}$ の過剰とか 過少とかの事実の説明である。 いいかえれば 測定された年令の意味である。 それには少なく



第2図 Rb/Sr 年令のアイソクロン

とも2つの見方がある。1つはその鉱物が晶出した時期をあらわすという単純な立場 もう1つは放射性元素が鉱物からにげ出さなくなった時期 (Cahen & Sneling 1966) と見る立場である。もっとも これははっきりした時点があるとするのはおかしいのであって自然現象にはある幅があると考えられる。ともかく色々な方法で求められる年令はその方法と鉱物との組み合わせから 次のように測定される対象の年令の順序がある (Aldrich et al. 1965).

- | | |
|---|------|
| K-Ar(長石) | 若(小) |
| K-Ar(黒雲母) | |
| K-Ar(白雲母) | |
| Rb-Sr(黒雲母) | |
| U ²³⁸ -Pb ²⁰⁶ (ジルコン) | 測定年令 |
| Th ²³² -Pb ²⁰⁸ (ジルコン) | |
| U ²³⁵ -Pb ²⁰⁷ (ジルコン) | |
| Rb-Sr(白雲母) | |
| Rb-Sr(長石) | 古(大) |

放射性源 Sr⁸⁷ の求め方 あるいは Rb-Sr 法の具体的な説明 分析法などは次回に行なう。

Rb-Sr 法の場合 Sr が固体として存在するために primordial Sr (源始ストロンチウム) の存在が無視できない。したがって

$$\begin{aligned} \text{Sr}^{87}(t) &= (\text{Sr}^{87})_0 + \text{Rb}^{87}(e^{\lambda t} - 1) \\ &\cong (\text{Sr}^{87})_0 + \text{Rb}^{87} \cdot \lambda t \end{aligned}$$

式より年令 t を求めるには 未知数の t と (Sr⁸⁷)₀ をうる必要があり 2つ以上の同時生成物(岩石 鉱物)について Sr⁸⁷(t) Rb⁸⁷(t) の定量を行なう。実際には上式の両辺を安定同位体 Sr⁸⁶ で割り

$$\frac{\text{Sr}^{87}(t)}{\text{Sr}^{86}} = \frac{(\text{Sr}^{87})_0}{\text{Sr}^{86}} + \frac{\text{Rb}^{87}}{\text{Sr}^{86}} \cdot \lambda t$$

とあらわし 2つ以上の同時に生成された試料について Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ Rb⁸⁷/Sr⁸⁶ を求め縦軸(Y)および横軸(X)に第2図のように表現する。上式から明らかのように試料の測定値(点)を結ぶアイソクロンの勾配(θ)は λt に等しく これから年令 t が求められる。

(4) 岩石の年令とその考え方

全岩年令 (Whole rock age, Total rock age) というのは 岩石中の独立の鉱物試料をとって それを地質年令とみなすのではなく 一岩体 岩石中に含まれる Rb Sr の含有量の異なる鉱物類 あるいは同一年令と考えられる岩石類について求めることをいう。Sr 同位体比は スパイクを入れないで測定する。Rb Sr の量は同位体希釈法で求める。X線蛍光分析で Rb/Sr 比を求めてもよい。また同じような式がでてくるが

$$\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P - \left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_0 = \left(\frac{\text{Rb}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P (e^{\lambda t} - 1)$$

pのついているものは試料中の 現在 (present) の同位体比 oのついているものはSrの 初生比(initial ratio)であって 鉱物生成時の common Sr の Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ である。上式を書き替えると

$$\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P = (e^{\lambda t} - 1) \left(\frac{\text{Rb}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P + \left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_0$$

となる。(e^{λt}-1)は定まった t において一定 $\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_0$ は一定である。したがってこの式は変化する $\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P$ と $\left(\frac{\text{Rb}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_P$ に対して

$$Y = mX + b$$

であらわされ 第2図のように示される。

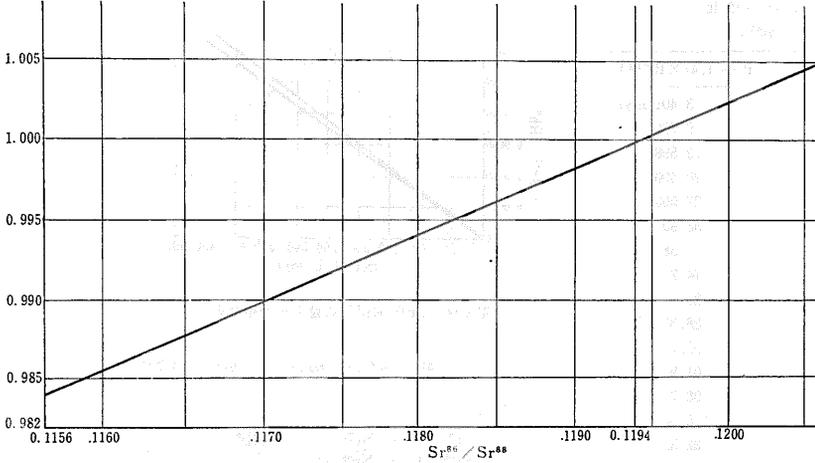
すなわち Y軸に $\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}$ をとり X軸に $\frac{\text{Rb}^{87}}{\text{Sr}^{86}}$ をとった座標軸上で Y軸を $\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_0$ の点で切り X軸と tanθ=e^{λt}-1 なる角 θ をなす直線は同一年令 t (アイソクロン) をあらわす。

質量分析計で測定される Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ の値は 同一試料でもばらつく。それは種々の原因による mass discrimination および装置固有の変動によるものである。

前述のように Sr は Sr⁸⁷ を除いた3つの同位体は安定同位体である。ニーヤ (Nier) によって求められた Sr⁸⁶/Sr⁸⁸=0.1194の値によって 他の同位体比を標準化 (normalize) することができる。したがって天然産の Sr について Sr⁸⁶/Sr⁸⁸=0.1194とし Sr⁸⁷/Sr⁸⁶のばらつきは Sr⁸⁶/Sr⁸⁸に対する場合の1/2と考え 標準化すると

$$\left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_N = \left(\frac{\text{Sr}^{87}}{\text{Sr}^{86}}\right)_M \times \frac{2 \left(\frac{\text{Sr}^{86}}{\text{Sr}^{88}}\right)_M}{\left(\frac{\text{Sr}^{86}}{\text{Sr}^{88}}\right)_M + 0.1194}$$

となる。その標準化のための図を第3図に示す。N のものは補正された値は Mはそれぞれ測定値である。



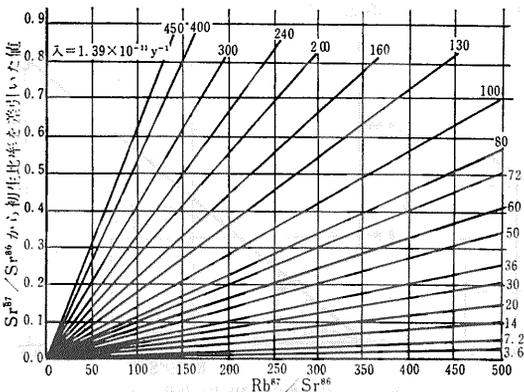
第3図
 $Sr^{86}/Sr^{88}=0.1194$ を用いて標準化
 (normalization) するための図

このようにして求められた Sr^{87}/Sr^{86} と Rb^{87}/Sr^{86} との関係を図示して 試料の値が一直線上に並ぶときはアイソクロンが引ける。しかし直線が引けない場合はその試料(鉱物など)が異なった生成年令をもつことかあるいは生成時が同じとしても Sr あるいは Rb 同位体が散失したためである。しかし 試料を十分大きく(たとえば数kg~数10kg)とれば その岩石全体としては“閉じた系”とみなされる。つまり外系との間に物質の移動がないとみなされるのである。実際に 岩石から分離された鉱物を用いる場合よりも 岩石全体を用いた方が より直線的なアイソクロンをうることができる。前述のように この岩石全体でえられる年令はその岩石(たとえば変成岩とすると)の原岩のものともみられることなどもあって 岩石全体を用いる方法を 全岩法または (Whole rock method Total rock method) と呼んでいる。

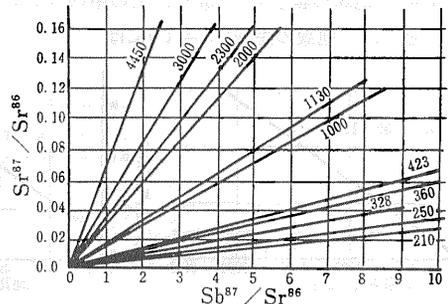
Rb^{87} の $\lambda=1.39 \times 10^{-11} y^{-1}$ の場合 Y軸に Sr^{87}/Sr^{86} の初生比を差引いた(初生比を座標の原点にする)値をお

いてアイソクロンを描くと 第4 5図のようになる。前者は年令の若いもので 約450m.y.(百万年)までで 後者は地球生成以来の古い方の年令用のものである。これらの図にみられるように アイソクロンの傾斜 θ は年令が大きくなるほど大きく(急傾斜)なるので 先カンブリア紀のものは Rb^{87}/Sr^{86} 比 すなわち 全Rb/全Sr比が4~5倍ほどの違いのある2点以上の点でアイソクロンを引くことができる。しかし 中生代になると この傾斜の角度が小さく Rb/Sr比が40~50倍ほどのものの相互間で結ばなければならない。

図上に 測定値を数多く点示し それらを結んで その直線の延長とY軸との交点をとれば これがその試料群の Sr^{87}/Sr^{86} 初生比(値)である。この初生比が少しでも違えば アイソクロンの傾斜が異なり 地質年令がちがってくる。逆に アイソクロンを引いて Y軸との交点で初生比を求めるときに その直線の引き方で 値が大きく異なってくる。この初生比あるいは初生値は マントルやマグマの組成 起源などの研究に大いに利用されるから 注意しなければならない。これらのアイソクロンを応用した考え方で 岩石の変成作用および その年令を研究することが行なわれている。岩石



第4図 Rb^{87} の $\lambda=1.39 \times 10^{-11} y^{-1}$ を用いたアイソクロンで Sr^{87}/Sr^{86} の値からその初生比率を差引いた値(若い年令)(単位100万年)



第5図 Rb^{87} の $\lambda=1.39 \times 10^{-11} y^{-1}$ を用いたアイソクロンで Sr^{87}/Sr^{86} の値からその初生比率を差引いた値(古い年令)(単位100万年)

第9表 各年令に対する Sr^{87}/Rb^{87} の変化
 $t=10^{11}/1.39 \ln(1+Sr^{87}/Rb^{87})$

Sr^{87}/Rb^{87}	$t(\lambda=1.39 \times 10^{-11})$	$t(\lambda=1.47 \times 10^{-11})$
0.0005	3.597 myr	3.401 myr
0.0001	7.187	6.795
0.0002	14.381	13.598
0.0003	21.575	20.400
0.0004	28.769	27.203
0.0005	35.95	33.99
0.0010	71.90	67.98
0.0011	79.08	74.77
0.0012	86.27	81.57
0.0013	93.46	88.37
0.0014	100.64	95.76
0.0015	107.82	101.95
0.0016	115.01	108.75
0.0017	122.19	115.54
0.0018	129.37	122.32
0.0019	136.55	129.11
0.0020	143.74	135.91
0.0030	215.50	203.77
0.0040	287.19	271.56
0.0050	358.77	339.24
0.0060	430.21	406.79

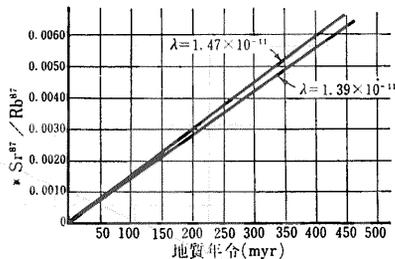
成因と同位体岩石学は こうして 年令測定から一歩進んだ分野であることがお解りいただけたと思う。

ここに $*Sr^{87}$ の過不足についての見当をつけるための表と図を第9表と第9図に示しておく。これらの図表は それぞれ $\lambda=1.39 \times 10^{-11}y^{-1}$ $1.47 \times 10^{-11}y^{-1}$ を用いた Sr^{87}/Rb^{87} の値とその年令との関係を示す。また第7図の a bはそれぞれ $\lambda=1.39 \times 10^{-11}y^{-1}$ による 0~25億年および25~50億年の図である。

岩石中の鉱物や 全岩法の研究例あるいは議論は後日論じようと思うので ここには 石質隕石のアイソクロンを示す。その測定値を第10表に アイソクロンを第8図に示した。これらの隕石はその傾斜から 4.37×10^9 年をあらわしている。地球の年令によく類似している。

(5) Srの進化とアイソクロン

Rb-Sr 系列は U-Pb 系列と同様に扱えるが 壊変定数 λ が小さいので 最終的にえられる式は簡単になる。 $t=t_0$ (地球の誕生)に生成した系の中の Sr の進化は たとえば 地殻の生成($t=t$)には



第6図 Sr^{87}/Rb^{87} の値とその年令表

($t = t$ 時の Sr^{87}) = (初生 Sr^{87} + 放射性源 Sr^{87})

であり

$$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_t = \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_{t_0} + \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 (e^{\lambda t} - e^{-\lambda t})$$

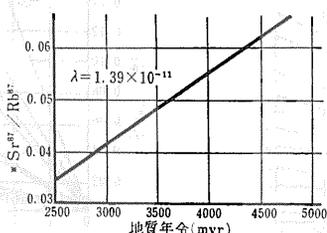
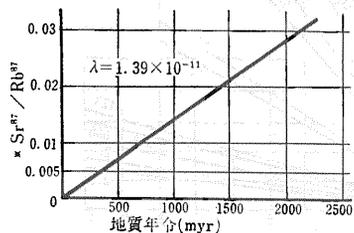
$$\left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_t = \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 e^{\lambda t}$$

となる。(以下 河野(1967)の上手な説明を抜き出してみよう)。ところが $\lambda t \ll 1$ のとき $e^{\lambda t} = 1 + \lambda t + \dots$ と近似できる。実際に $t = 4 \times 10^9$ 年に対して $\lambda t = 0.056$ となる。 結局

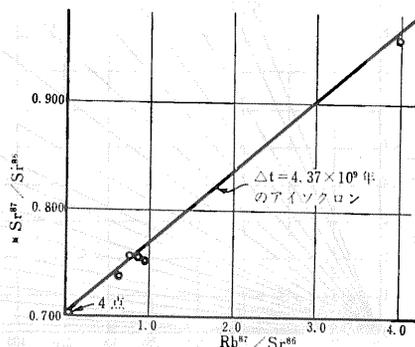
$$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_t = \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_{t_0} + \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 \lambda (t - t_0) \tag{1}$$

$$\left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_t = \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 + (1 + \lambda t) \tag{2}$$

となる。初生 Sr^{87}/Sr^{86} 比としては achondrite 中の 0.6983~0.7004 を用いる。マントル中の Rb^{87}/Sr^{86} はきわめて低く(約0.06以下) 4.5×10^9 年間マントルの Sr^{87}/Sr^{86} はほとんど変化しない。すなわち 上の(1)(2)式の利用価値は少ない。しかし 花コウ岩のようなもの(Rb^{87}/Sr^{87} が大きい)が t (マントルから地殻の生成)と t' (地殻中での再成)とに關係してそれぞれを議論することができる。そこで上の2つの式をつかって Rb-Sr系のアイソクロンと成長曲線をもう少し詳しく説明しよう。アイソクロンは それぞれの式から (Rb^{87}/Sr^{86}) を消去して



第7図 $\lambda=1.39 \times 10^{-11}y^{-1}$ を用いた Sr^{87}/Rb^{87} の値とその年令表
 (a) 0~25億年 (b) 25~50億年



第8図 石質隕石の Rb-Sr 年代のアイソクロン

第10表 隕石中のストロンチウムの同位体組成

隕石名	Sr 含有量 (ppm)	Rb 含有量 (ppm)	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶
Beardsley	10.4	14.25	0.961
Forest City	9.8	3.5	0.756
Holbrook	12.8	2.22	0.739
Homestead	10.6	3.6	0.753
Modoc	10.1	2.96	0.756
Moore County	79.5	0.16	0.701
Nuevo Laredo	84.4	0.37	0.702
Pasamonte	82.7	0.22	0.701
Sioux County	68.8	0.23	0.701

$$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_t - \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_{t_0} = \frac{\lambda(t_0 - t)}{1 + \lambda t} \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_t \quad (3)$$

であり また成長曲線は t を消去して

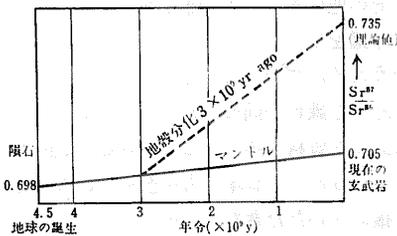
$$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_t = \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_{t_0} + (1 + \lambda t_0) \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 - \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_t \quad (4)$$

となる。横軸に (Rb⁸⁷/Sr⁸⁶) 縦軸に (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶) をとって式(3) (4)をえがくと第9図のようになる。(Sr⁸⁷/Sr⁸⁶)_{t0} は0.6983とされる。成長曲線は常に45°の負の相関を示す。成長曲線によって成長の方向はRb⁸⁷/Sr⁸⁶が減少する方向(左上り方向)になる。壊変定数が小さいので、アイソクロンはこの図ではわずかな変化しかあらわれない。

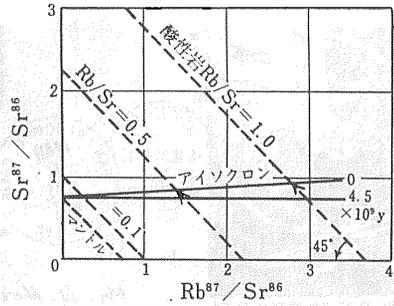
次に t = t でマントル分化がおこって マントルと Rb/Sr 比を異にするマグマが生成したとする。これは double stage model になる。これから閉じた系で現在に至ったとすると その中の Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ と Rb⁸⁷/Sr⁸⁶ との関係は 式(1) (2)で t₀ = t t = 0 とかわるので

$$\left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 = \left(\frac{Sr^{87}}{Sr^{86}}\right)_t + \lambda \left(\frac{Rb^{87}}{Sr^{86}}\right)_0 t \quad (5)$$

となる。0のついた量は 岩石 鉱物についての測定値である。式(5)は 岩石が直接マントルから生成した場合だけでなく t = t で変成作用とか 地殻の再溶融



第10図 地質年令と Sr の進化



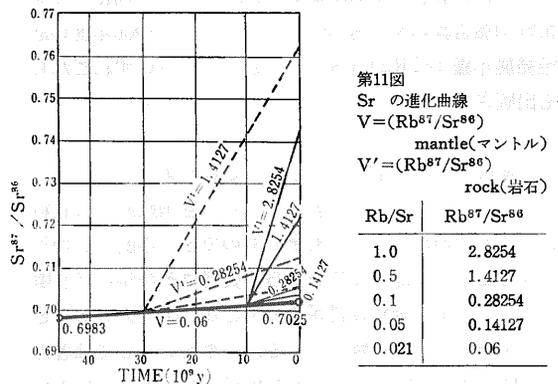
第9図 Sr の成長とアイソクロン

によって 岩石全体の Rb/Sr 比が変化した場合にも用いられる。岩石がマントル起源か 地殻に由来するかは 初生比 (Sr⁸⁷/Sr⁸⁶)_t を求めることによって明らかになる。すなわち 初生値が 現世の玄武岩(本源マグマ)にみられるような値(0.702~5)であれば マントル起源 それよりはるかに高い値(>0.710)であれば 地殻に由来すると考えられるからである。この説明にはよく第10図のような図が用いられる。この図は マントル中での Sr の進化に伴う玄武岩マグマの値と大陸生成(地殻生成)が 3.0 × 10⁹y にはじまったとときの地殻の値とが示されている。図中の0.735は図中の数値を基にした理論値である。実際の花コウ岩の値は0.708~0.715とされている(Faure & Hurley 1963 Moorbath 1965)。

式(1)と(5)を計算すると第11図がえられる。後式から明らかのように 岩石の生成年令が異なっても(Rb⁸⁷/Sr⁸⁶)₀ が同じならば進化曲線の勾配は等しくなる。鉛同位体についても同様な指摘(岩石の起源をさぐる)がある(Gorai 1960)。Sr 同位体による花コウ岩の起源の探求はとくにヘヤバーンら(Fairbairn et al. 1964)をはじめ数多く行なわれはじめている。(つづく)

(筆者は地球化学課)

(次回は Rb, Sr の抽出 質量分析計による測定について説明)したい。



第11図 Sr の進化曲線 V=(Rb⁸⁷/Sr⁸⁶) mantle(マントル) V'=(Rb⁸⁷/Sr⁸⁶) rock(岩石)



切手あれこれ堀内恵彦
「切手の話」といっても切手ばかりでなく封筒に貼った形でないと意味のなくなるといった例をひとつおめにかけます。

この封筒(カバーといえます)は昨年3月日航による世界一周航路の開設を記念して発行された記念切手の初日カバー(発行された最初の日の消印つき使用済み)ですが記念切手に押されてあるのは東京空港郵便局の消印で67年3月6日8~12時となっています。ところがごらんのようにこの封筒には米国切手で25セントが貼られておりこれにも消印があります。この消印はサンフランシスコ郵便局空港内分室の消印で

67年3月6日午前となっています。同じ封筒で どうして日本と米国の両方で 同じ日付の 時間もほぼ同じに消印されたのでしょうか おわかりの方もありますが これは日付変更線のイタズラです。日本から米国へ行くには 日付変更線で一日本もどりするわけです。このため羽田空港を朝10時に飛び立った航空機は日付変更線を越えて 前日の夜ハワイに着き 出発した日と同じ日の朝サンフランシスコに到着します。このため このようなカバーができるわけです。写真の封筒は羽田で消印したものを持参して サンフランシスコで日本向の航空便として 差出したもので 封筒裏面に3月9日の日本到着印があります。郵便で依頼したのでは 取扱い時間の関係で このようなカバーは作れません。なお 国によっては他国の切手を貼って消印した封筒には 自国の切手をさらに貼って差出すことを拒否されることがあります。実はこの封筒は 私が自分で持参して 返送したのですが。一般の方ではこのようなものを作るのはむずかしいでしょう。

このようなものから切手だけを剝がしてしまえば 単なる使用済の切手というだけで おもしろみは全くなくなります。切手は使用した状態で保存するのが 最もよいということが この例でもおわかりでしょう。
(筆者は元所員 科学技術情報センター)

[61頁からつづく]

② アジアの油田・ガス田実例報告 Case Histories of Oil and Gas Fields in Asia and the Far East (M.R.D.S. No.20) 1963 年刊

アジア各国から送られてきた油田ガス田の実例報告集で新油田ガス田の探査・開発を助けるのが目的で編集されたもの。アジア地域の堆積盆地に発見されるような型の鉱床を図を用いて説明する。本文100頁 英文 ほか地図 図130をのせた61頁 販売番号64. II. F. 4. 2.00米ドル

以上28号の肥料鉱物の報告までが1968年1月1日現在すでに公刊されたもので このあと近くで予定のものは 1965年秋東京で行なわれた第3回石油資源開発シンポジウムの報告 (M.R.D.S.No.26) アジアの油田・ガス田実例報告集の第2号 (M.R.D.S.No. 29) 1966年度の鉱業発展年鑑 (M.R.D.S.No. 31) がある。いずれこれらも出版され次第おしらせしたい。

年鑑については前にもちょっとふれたように1~3年おくれてだされることが多く これは各国政府から資料をうけとるのが もっとも早いものでその年度の次の年の9月位で 大部分の政府からの資料はその年の終り頃になるし また全然資料がやっこない国も大分あるという事情が大きく影響している。事務局としては各種の新聞・雑誌・単行本などから資料をあつめて資料のな

い国の分を作ったり おぎなったりするが十分のことはできない。 だいたい資料のこない国々の中には地質・鉱産関係活動がみるべきものがきわめて少ないという国もないのではない。 資料が集まってもその編集にまた数か月 ことばからなおしてかからねばならない報文も少なくなく 技術者でない編集専門家が意味をとりかねてわれわれにたずねてくることも間々ある。印刷はすべて香港で行なわれるから印刷校正にまた時間がかかる。結局早くて1年おくれ おそい時は3年もたってから公けにされるという結果になる。事務局の担当課は全員で1人または2人という時代がかなりつづき 最近になってようやく数名の常勤課員がいるようになったが仕事の方もまた量がふえ 出版だけでも年鑑だけでなく 上にあげたような各種単行本や地図などがあり 出版の他にもいろんな会議の準備各方面からの求めによる情報のとりあつめ なかだち 技術的な要員・施設・便宜のせわ なかだち その他いろいろの仕事があるので なかなか思うように年鑑を早く出すことができない。しかし年鑑がそうそうおくれていては意味がうすくなるのでなんとか早くだそうと課員一同つとめている次第。日本政府はいつも立派な資料を早くだして下さる模範的な例だが このことのみならず日本の方々全体にあらゆる面での何分のご援助をいただきたいものである。

(筆者は元所員 現パンコクエカフエ事務局)