

隕石物質の化学組成および同位体組成から見た
原始太陽系星雲の進化

狩野 直樹

隕石物質の化学組成および同位体組成から見た
原始太陽系星雲の進化

狩野 直樹

目次

1章 序論	5
1-1 はじめに	6
1-2 本研究の概要	8
1-3 太陽系始源物質としての隕石とその分類	12
1-4 星の核合成過程とCr, Ru	17
1-5 隕石中の消滅核種	23
1-6 隕石における同位体異常：CrおよびRuに関するこれまでの研究	26
1-7 隕石中の親鉄元素の分布：凝縮過程と凝縮モデル	28
1-8 本研究の意義、特色	30
2章 実験方法	32
2-1 試料の準備	33
2-1-1 試料について	33
2-1-2 隕石の化学処理による試料の採集	33
2-1-3 試料の構造解析	41
2-2 隕石試料中の化学組成の分析	44
2-2-1 中性子放射化分析	44
2-2-2 有機元素分析	44
2-2-3 原子吸光分析ならびに同位体分析用の試料の溶解	46
2-2-4 原子吸光分析法によるCrおよびMnの定量	48

2-3 隕石試料の同位体分析	52
2-3-1 質量分析計	52
2-3-2 表面電離型質量分析計の原理	52
2-3-3 Cr同位体分析	55
2-3-4 Ru同位体分析	58
3章 測定結果	70
3-1 隕石の酸不溶残渣の元素分析	71
3-1-1 コンドライト隕石の酸不溶残渣	71
3-1-2 鉄隕石の酸不溶残渣	84
3-2 隕石の金属相の元素分析	88
3-3 Cr同位体組成	99
3-4 Ru同位体組成	110
4章 考察	118
4-1 隕石試料の化学組成から見た原始太陽系星雲の進化	119
4-1-1 隕石の酸不溶残渣の化学的特徴と凝縮モデル計算からの考察	119
4-1-2 凝縮モデル計算	120
4-1-3 酸不溶残渣中の高温凝縮金属元素	129
4-1-4 酸不溶残渣中のCrおよび他の揮発性元素	132
4-1-5 金属相中の高温凝縮金属元素	135

4-1-6	金属相中のCrおよび他の揮発性元素	137
4-1-7	本節のまとめおよび同位体分析との関連	144
4-2	隕石試料のCr同位体組成から見た原始太陽系星雲の進化	145
4-2-1	$\epsilon^{53}\text{Cr}$ vs. $\epsilon^{54}\text{Cr}$ プロット	145
4-2-2	Cr同位体組成に関する過去の研究	145
4-2-3	Qingzhen隕石のCr同位体比とEコンドライト中の高温凝縮物	159
4-2-4	S-過程の核合成による影響の可能性	162
4-2-5	酸不溶残渣における $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ の逆相関	167
4-2-6	Mn, Crの凝縮過程と ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位体系進化との関連	169
4-2-7	原始太陽系星雲内におけるchromite(FeCr_2O_4)の生成	169
4-2-8	Mn-Crの進化	173
4-2-9	高温凝縮物からCr同位体均一化の時間スケール	176
4-2-10	宇宙線生成核種によるCr同位体変動の影響の可能性	178
4-2-11	本節のまとめ	180
4-3	隕石試料のRu同位体組成から見た原始太陽系星雲の進化	181
4-3-1	Uの自発核分裂やMoの二重 β 崩壊によるRu同位体変動の可能性	181
4-3-2	星の核合成過程に起因したRu同位体変動	181
4-3-3	Tc, Ruの凝縮過程とTc-Ru同位体系進化との関連	181
4-3-4	Tc-Ruの進化	183
4-3-5	消滅核種 $^{98,99}\text{Tc}$ の寄与について	186
4-3-6	Ru同位体分析の課題と展望	188

5章. まとめ	190
謝辞	194
参考文献	196
Appendix	203
Program list	213

1. 序論

1-1 はじめに

太陽系の起源と進化は、古い時代より人類が抱いてきた疑問の一つといえるが、これを解明するうえで、隕石の果たした役割は大きい。隕石は、小惑星（あるいは彗星）起源と考えられているが、これらの小さな天体は、太陽系形成の初期に熱的活動を停止したため、太陽系の初期状態の記憶を留めていると考えられるからである。このため、隕石の研究は、惑星科学の重要な一分野であり、これまで原始太陽系星雲の進化過程の解明のために、隕石の鉱物組成、化学組成、同位体組成に関する研究が盛んに行われてきた。

とりわけ、隕石中の同位体比異常に関する研究は、質量分析計の進歩と相まって飛躍的に進展し、太陽系の物質進化に関する情報を大いに増大させた（例えば、Lee, 1988 and references therein）。1973年に、Claytonらにより、炭素質コンドライト隕石のAllendeの白色内包物(CAI)で、初めて酸素の同位体比異常が発見された(Clayton *et al.*, 1973) ことを契機に、この試料の他の元素においても同位体比異常が相次いで検出され(例えば、Lee *et al.*, 1978; McCulloch and Wasserburg, 1978; Papanastassiou and Wasserburg, 1978; Niederer *et al.*, 1985; Papanastassiou, 1986a)、原始太陽系星雲は、従来考えられていたように化学的に均質ではなく、少なくとも同位体組成から見る限り不均質であることが明らかになった。また、同位体比異常の中には、短寿命の消滅核種によるものも含まれ、元素合成から惑星物質の固化の時間差を考えるうえで貴重な情報を与えてきた。

特に、最近では、隕石に含まれる星間物質（太陽系前駆物質）であるダイヤモンド、グラファイト、シリコンカーバイドを単離し、炭素、窒素、ケイ素、希ガスなどの同位体分析を行う研究が盛んに行われ、その同位体比異常から原始太陽系星雲形成以前の情報を保持した固体微粒子が存在していたことが明らかになるとともに、その程度、パターンから試料の生成環境や星の核合成プロセスに関する議論が行われるようになってきている（例えば、Anders, 1988; Zinner *et al.*, 1989; Anders and Zinner, 1993; Lewis *et al.*, 1994; Amari *et al.*, 1994）。すなわち、この分野の研究は、隕石学、惑星科学および原子核物理学、天文学の接点としてみます学際的に脚光を浴びつつある（例えば、Harper, 1992）。

本研究では、こうした隕石研究の背景をふまえ、原始太陽系星雲の化学進化、

物質進化や隕石形成に関する新たな知見を得るため、いくつかの種類の隕石の酸不溶残渣を中心にCrおよびRuの同位体組成に着目し分析を行った。これらの元素は、異なる核合成過程に起因した同位体比変動や消滅核種による変動が期待されるが、これまでの研究は比較的限られた隕石についての報告にとどまっている。特にRuについては信頼できる同位体比異常の報告がないなど未開拓な研究課題を含んでいる。酸不溶残渣に着目したのは、これらの残渣には、二次的な熱または衝撃による変成や化学変化を受けず、原始太陽系星雲凝縮時や、それ以前の星の核合成過程に関する情報を保持し続けている成分を含むと考えられるからである。さらに、初期太陽系における高温凝縮物が、どのような形態で、どのような過程で生成されたかを考察するため、これらの試料中のCr, Ru同位体分析とともに、親鉄元素を中心に、存在度パターンや存在形態についての化学分析、凝縮モデル計算を行った。

1-2 本研究の概要

本研究の概要をまとめると、以下のようになる。

隕石物質中の親鉄元素分布の研究

本研究では、Ruなどの白金族元素およびCrの隕石中における存在度パターンや存在形態を見るため、隕石の酸不溶残渣（や金属相）について、特に親鉄元素を中心に系統的な元素分析を行った。また、1-7で述べる過去の合金による凝縮モデル計算例を補充、拡張して、親鉄15金属元素（Au, Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, W, Ga）の固溶体合金による凝縮モデル計算を行い、隕石試料の化学組成の測定結果と比較、検討することにより、原始太陽系星雲からの凝縮過程における元素の挙動について考察を加えた。さらに、同位体分析との関連から、上述の14金属元素（Gaは除く）にMnあるいはTcを含めた15元素での凝縮計算を行い、凝縮過程におけるMn-CrおよびTc-Ru同位体系における各元素の分別について検討した。

隕石物質中のCr同位体研究

Crは、表1-1に示すように4つの同位体からなるが、後述するように ^{50}Cr 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr が、爆発的酸素およびケイ素燃焼で合成されるのに対し、 ^{54}Cr のみ中性子過剰の熱平衡過程で合成されると考えられている。すなわち、 ^{54}Cr には、元素生成時の異なる核合成過程に起因した不均一による同位体比変動が期待される。またCr同位体分析は、消滅核種 ^{53}Mn の壊変による ^{53}Cr の同位体比変動や宇宙線生成核種による影響の面からも注目される。本研究ではコンドライト隕石を中心に、Cr同位体比測定を行い、 ^{53}Cr および ^{54}Cr の同位体比変動について検討した。さらに、Cr同位体分析にMn, Crの定量分析の結果を組み合わせ、Mn→Cr同位体系の進化に基づいた各種酸不溶残渣試料（高温凝縮物）の形成年代に関する考察を行った。

隕石物質中のRu同位体研究

Ruは、表1-2に示すように7つの同位体が存在する。隕石中のRu同位体比測定は、後述するように、1)異なる核合成過程に起因する同位体比の変動 2)消滅核種 ^{98}Ru 、 ^{99}Tc による ^{98}Ru の変動などの面から非常に注目される。

ところが、Ruは、イオン化エネルギーが大きく、高融点で、一方、酸化物と

Table 1-1 Mass spectrometric informations on Cr isotopes.

	Isotopic Abundance(%) ^{*)}	Possible Isobaric Interferences
⁵⁰ Cr	4.345	⁵⁰ Ti, ⁵⁰ V
⁵² Cr	83.789	
⁵³ Cr	9.501	
⁵⁴ Cr	2.365	⁵⁴ Fe

*) Taken from Peiser (1984).

Table 1-2 Mass spectrometric informations on Ru isotopes.

	Isotopic	Possible
	Abundance(%) ^{*)}	Isobaric Interferences
⁹⁶ Ru	5.525	⁹⁶ Zr, ⁹⁶ Mo
⁹⁸ Ru	1.885	⁹⁸ Mo
⁹⁹ Ru	12.71	
¹⁰⁰ Ru	12.61	¹⁰⁰ Mo
¹⁰¹ Ru	17.01	
¹⁰² Ru	31.62	¹⁰² Pd
¹⁰⁴ Ru	18.72	¹⁰⁴ Pd

*) Taken from Peiser (1984).

イオン検出型)における同位体分析の際、十分な精度を得るだけのイオン電流強度を得るのが非常に困難である。さらに、質量分析の際に用いるレニウムフィラメントに不純物として含まれるMoの同重体による干渉、さらにはRuの質量領域にかかるいくつかの分子イオンの干渉の問題がある。このため、Ruの同位体に関する宇宙地球化学的研究は遅れており、隕石中のRu同位体分析に関する研究は非常に限られたものとなっている。本研究ではRu同位体比測定におけるいろんな問題点、制約をふまえ、質量分析におけるサンプルの塗布やプレヒート法などの測定条件を試行錯誤を通じて検討し、コンドライト隕石の酸不溶残渣、金属相や鉄隕石の酸不溶残渣などにおいて、Ru同位体比測定を試みた。

本章では、以下次節(1-3)では、太陽系始源物質としての隕石とその分類について、(1-4)節では、星の核合成過程について、(1-5)節では、隕石中の消滅核種について概説する。また、(1-6)節では、これまで行われてきた隕石中のCrおよびRu同位体比異常に関する研究について、(1-7)節では、元素の凝縮過程およびモデル計算について、特に親鉄元素に焦点をあてて過去の研究例について概説する。そして、(1-8)節で、本研究の意義、特色について述べる。

1-3 太陽系始源物質としての隕石とその分類

隕石はその中に含まれる金属鉄 (Fe-Ni合金) とケイ酸塩鉱物の占める割合によって、鉄隕石、石鉄隕石、石質隕石に分けられる。このうち、石質隕石は主にケイ酸塩鉱物から成る隕石であり、コンドリュール (Chondrule) と呼ばれる直径数mmの丸い球状の組織を含むコンドライト (Chondrite) と含まないエコンドライト (Achondrite) に更に分けられる (図1-1)。

コンドライトは、化学的グループを表す炭素質 (C)、普通 (O)、エンスタタイト (E) コンドライトに分けられ、このうち普通 (O) コンドライトは、鉄の含有量と酸化還元状態の違いによってH、L、LLの3種類に分けられる。また、エンスタタイト (E) コンドライトは親鉄元素の存在度により、EH、ELに分けられる。

コンドライトは上記のE、H、L、LL、Cと岩石学的タイプを表す1~6 (まれに7) の数字を組み合わせて分類される (Van Schumus, W. R. and Wood, J. A. 1967)。さらに、非平衡コンドライトでは、岩石学的タイプを3.1~3.9に細分する (Sears, D. W. *et al.*, 1982)。

これらの隕石タイプは、原始太陽系星雲から凝縮固化した物質が、その太陽系内部の位置とその後の進化に伴って分別を受けた結果として考えられている。その中で、炭素質コンドライト (C) は、太陽系で最も始源的で未分化な物質であると考えられている。また、炭素質コンドライトは、様々の環境において形成された材料物質から成っている典型的な非平衡コンドライトとしても知られている。炭素質コンドライト (C) では、岩石学的タイプ1~3は揮発性物質 (炭素、水、硫黄など) の量、およびその他の構成鉱物の量比で分類される。C1は、揮発性成分に富み、低温鉱物が大部分を占める。C3になると揮発性成分が減少し、高温鉱物の量比が増大する。少量であるが、金属鉄、硫化鉄も存在するようになる。C1~C3のいずれの隕石も全て顕著な熱変成作用を受けた形跡がなく、揮発性元素を除いた元素の存在度は太陽大気元素存在度とよく一致する。

また、炭素質コンドライトには、上述の分類法のほか、化学組成に基づいて、主にCI, CM, CV, COの4つのグループに分ける方法がある (このほか、CR, CKという小さなグループも存在するがここでは述べない。)。このI, M, V, Oは、それぞれのグループの代表的な隕石 (Ivuna, Mighei, Vigarano, Ornans) の頭文字で

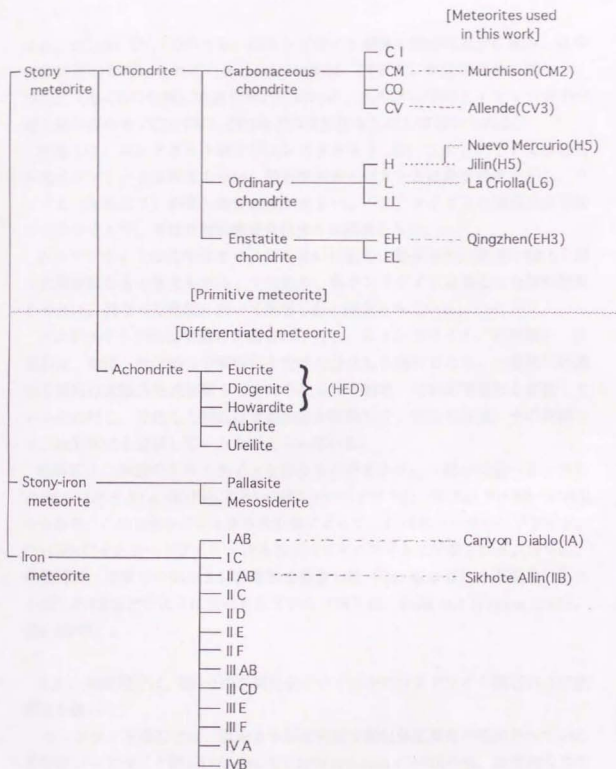


Fig. 1-1. Classification of meteorites.

ある。CI, CM, CV, COのうち、CIコンドライトが最も揮発性成分に富み、化学的に始源的と考えられているし、CV, COは、同程度に揮発性成分に乏しく、CMは、CV-COの中間に位置する。このため、先の岩石学的タイプ1~3の分類と組み合わせてCI1, CM2, CV3などの表記法もしばしば用いられる。

普通(O)コンドライトおよびエンスタタイト(E)コンドライトには岩石学的タイプ1, 2は存在しない。岩石学的タイプ3~6は熱変成度を示し、タイプ6(まれに7)が最も熱変成度が大きい。一方、タイプ3の隕石は非平衡コンドライトで、やはり材料物質自体様々な起源をもつ。

各コンドライトは化学的グループの違いに応じ、形成された環境の酸化・還元状態が異なると考えられる。すなわち、各コンドライトは異なった材料物質をもとに、異なった環境において集積したと推定されている。

コンドライトが始源的隕石であるのに対し、エコンドライト、石鉄隕石、鉄隕石は、物理、化学的な分別作用を受けた分化した隕石である。一般的に始源的な隕石は太陽系形成初期もしくはそれ以前の物理・化学的諸過程を記憶しているのに対し、分化した隕石は原始惑星が経験した、惑星形成後、その内部での二次的变化を記録していると考えられている。

鉄隕石は、少量のトロイライトを含むものがあるが、大部分は鉄-ニッケル合金[カマサイト(α -Ni,Fe); Ni=4~6%] / テーナイト(γ -Ni,Fe); Ni=30~60%] からなり、この合金中のニッケル含有量によって、4~6%のヘキサヘドライト、6~13%のオクタヘドライト、13%以上のエタクサイトに分類される。さらに、鉄隕石は、主成分のNiおよび特徴的な微量元素(Ga, Geなど)の存在量によりIAB, IIABなどのように分けられている(例えば、Scott and Wasson, 1975、図1-2参照)。

なお、本研究では、図1-1の右側に示すいくつかのコンドライト隕石および鉄隕石を扱った。

コンドライト隕石では、従来より各種元素で同位体比異常が検出されている炭素質コンドライト隕石[Allende (CV3)/Murchison (CM2)]の他、典型的な非平衡エンスタタイトコンドライト隕石であるQingzhen (EH3)を、さらに、平衡普通コンドライト隕石としては、Jilin(H5)/Nuevo Mercurio (H5) / La Criolla (L6)を用いた。

また、鉄隕石では、次のような点に着目して、次の2種類 [Canyon Diablo (IAB) / Shikhote Allin (IIB)]を分析対象に用いた。Canyon DiabloのようなIAB族

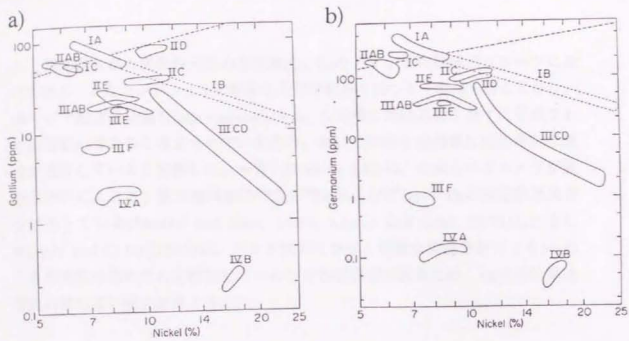


Fig. 1-2. The classification of iron meteorites on log plots of (a) Ga and (b) Ge against Ni. (Taken from Scott and Wasson, 1975)

は、揮発性に富む親鉄性元素の存在度(Ga, Geなど)が他の鉄隕石グループに比べて高く、またコンドライトと類似した化学組成を持つケイ酸塩を含んでおり、非マグマ起源の鉄隕石(non-magmatic iron, 大規模な溶融過程を経ずに形成された鉄隕石)であると考えられているため、特にその酸不溶残渣には始源的な部分が残存していると判断した。一方、Shikhote Allinは、Goelらのグループが放射化分析によって、酸不溶残渣に $^{184}\text{Os}/^{190}\text{Os}$ および $^{196}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$ の同位体比異常を検出している(Thakur and Goel, 1989; Kumar and Goel, 1991)し、また Masuda and Qi-Lu (1991)は、バルク試料における精密な質量分析によりMoの大きな同位対比のずれを検出しているなどの報告例があるため、Ruの同位体比測定に興味深い研究対象と考えた。

1-4 星の核合成過程とCr, Ru

原始太陽系星雲の全体的化学組成および各元素の同位体組成は、複数の星(超新星、赤色巨星など)の核合成生成物の混合物と考えられている。星の核合成過程に関する理論的研究は、1957年に、Burbidgeらが、原子核合成理論の古典というべきB²FHモデル(Burbidge et al., 1957)を発表して以来、観測や実験にも支えられて飛躍的に発展した。

Fe族より軽い元素は、一般に星の内部での核融合反応によって合成される。ここでは、これらの核反応については詳しく述べないが、星の進化の各段階で起こる原子核燃焼の種類、その主たる反応と生成物、反応の起こるおよその温度、単位質量の燃料が反応した時に解放される原子核エネルギーなどは、表1-3に示したように考えられている。(Li, Be, Bは、星間の重い元素が、高エネルギー宇宙線(陽子)と衝突して破壊される“破砕反応”が主な発生源と考えられている。)

さて、上記のような核融合反応が進み、星の内部が高温になると、核反応は非常に短い時間で起こるようになり、熱的な平衡状態が達成される。この過程で行われる元素合成過程をe-過程と呼び、Fe近傍元素の核合成には、とりわけ重要な役割を演ずる。これらの元素の核合成は、大質量星の進化の最終段階で行われ、タイプIaおよびタイプIIの両方の超新星の中で行われると考えられている。特に、e-過程の中でも、超新星の噴出物の最も内部で中性子過剰になった領域において、重点的に中性子過剰の同位体を生成する過程を中性子過剰の熱平衡過程(neutron-rich e-process)と呼ぶ。このような中性子過剰の状況は、大質量星(タイプII超新星となる)あるいは爆発直前の白色わい星(タイプIa超新星となる)の高密度の中心部の近くで存在しうると考えられている(例えば、Hartmann et al., 1985; Lee, 1988)。

一方、Fe族より重い元素は、主としてp-過程、s-過程、r-過程と呼ばれる核合成過程で生成される。

s-過程とr-過程は、ともに中性子を捕獲する(n, γ)反応によって核種が生成される。一般に中性子の捕獲が続くと、原子核は β 崩壊に対して不安定になるが、この β 崩壊との競合によって、s-過程とr-過程の2つの過程に分類できる。中性子束が小さい場合には、捕獲の時間間隔は長くなり、その結果、不安定な核は、次の中性子と反応する前に β 崩壊して安定な核に変わる。これがs(slow)-過程で

Table 1-3 Principal nuclear reaction in the interior of stars

(Taken from compilation of Sugimoto and Hamada, 1975).

Burning stage	Principal nuclear reaction	Principal product	Temperature (10 ⁷ K)	Release energy (10 ¹³ J kg ⁻¹)
H	pp chain reaction	⁴ He	1.5~2	60
(Hydrogen)	CNO cyclic reaction			
He	³ He → ¹² C	¹² C	15	6~8
(Helium)	¹² C+ ⁴ He → ¹⁶ O+γ	¹⁶ O		
C				
(Carbon)	¹² C+ ¹² C →	²³ Na+p ²⁰ Ne+α ²⁴ Mg	70	5
Ne	²⁰ Ne+γ → ¹⁶ O+α	¹⁶ O	150	1.4
(Neon)	²⁰ Ne+α → ²⁴ Mg+γ	²⁴ Mg		
O*				
(Oxygen)	¹⁶ O+ ¹⁶ O →	²⁸ Si+α ³¹ P+p	250	5.7
Si-Mg*)	²⁸ Si+γ → ²⁴ Mg+α	⁵⁶ Ni	400	depend on temperature and density
(Silicon -Magnesium)				
	²⁴ Mg+γ →	²³ Na+p ²⁰ Ne+α		
	Many reaction → thermal equilibrium			
Ni	⁵⁶ Ni+e ⁻ → ⁵⁶ Co+ν+γ	⁵⁶ Fe	400	0.9
(Nickel)	⁵⁶ Co+e ⁻ → ⁵⁶ Fe+ν			

*) Cr(Chromium) is produced in these stages.

ある。一方、中性子束が非常に大きい場合には、中性子捕獲の時間間隔は短くなり、不安定な核種でも、 β 崩壊する前に次々と中性子を捕獲する。これがr(rapid)-過程である。こうして合成された核は、中性子照射の終了後、 β 崩壊を繰り返して安定な同重核に転換していく(図1-3参照)。

p-過程は、s-過程やr-過程では生成されない、質量数の大きな元素の陽子過剰核を合成するために導入された核合成過程である。B²FHモデルでは、(p, γ)反応によって合成されると説明されたが、Woosley and Howard (1978)は、この考えを否定し、p-核種は、s-過程で合成された核種を種として、(γ , α), (γ ,p), (γ ,n)反応を起こして光崩壊して合成されるというモデルを提案した(光崩壊によって原子核が合成されるため、彼らは、p-過程のことを γ -過程と呼んでいる)。

これらの3つの合成過程のうちs-過程のみが、赤色巨星(AGB星)段階の星で起こると考えられているのに対し、p-過程およびr-過程は、いずれも超新星によって行われる核合成過程と考えられている。

Crの核合成について

CrなどのFe近傍元素の核合成は、先述したように大質量星の進化の最終段階で行われると考えられているが、星の核合成理論によると、Crの4つの同位体は、それぞれ表1-4に示すような核合成過程によって合成される。すなわち、⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Crが、爆発的酸素およびケイ素燃焼で合成されるのに対し、⁵⁴Crのみ中性子過剰の熱平衡過程(超新星における最も内部の噴出物:電子捕獲により中性子過剰になった領域)で合成されると考えられており、星の核合成過程に起因した始源物質中の同位体変動は、⁵⁴Crにおいて期待される。

Ruの核合成について

RuなどのFe族より重い元素の核合成は、先述したようなp-過程、s-過程、r-過程と呼ばれる核合成過程で生成されると考えられているが、Ruの同位体組成は、これらの重ね合わせと考えられ、星の核合成理論によると、その7つの同位体は、それぞれ表1-5に示すような星の核合成過程によって合成される。すなわち、星の核合成過程に起因した始源物質中の同位体変動は、特に⁹⁶Ru, ⁹⁶Ru(p-only), ¹⁰⁰Ru(s-only), ¹⁰⁴Ru(r-only)において期待される。

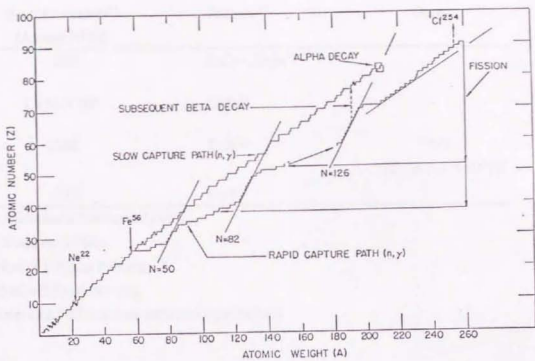


Fig. 1-3. The neutron capture paths of the s process and the r process.
 (Taken from Burbidge et al., 1957)

Table 1-4 Nuclear and Mass spectrometric informations on Cr isotopes.

	Abundances of the solar system*) (Atoms/ 10^6 Si)	Nucleosynthesis Process#)	Radioactive Decay
^{50}Cr	587	ExO ¹⁾ , ExSi ²⁾	
^{52}Cr	1.131×10^4	ExSi ²⁾	
^{53}Cr	1283	ExSi ²⁾	^{53}Mn ($T_{1/2}=3.7 \times 10^6$ yr)
^{54}Cr	319	nnse ³⁾	

*) Taken from Anders and Grevesse (1989).

#) Taken from Woosley (1986).

1) ExO=explosive Oxygen burning

2) ExSi=explosive Silicon burning

3) nnse=neutron-rich NSE(nuclear statistical equilibrium)

Table 1-5 Nuclear and Mass spectrometric informations on Ru isotopes.

	Abundances of the solar system*) (Atoms/10 ⁶ Si)	Nucleosynthesis Process#)	Radioactive Decay
⁹⁶ Ru	0.103	p ¹⁾	
⁹⁸ Ru	0.0350	p ¹⁾	⁹⁸ Tc(β ⁻) (T _{1/2} =4.2×10 ⁶ yr)
⁹⁹ Ru	0.236	r ²⁾ , s ³⁾	⁹⁹ Tc(β ⁻) (T _{1/2} =2.14×10 ⁵ yr)
¹⁰⁰ Ru	0.234	s ³⁾	¹⁰⁰ Mo(β ⁻ β ⁻) (T _{1/2} ≅3×10 ¹⁷ yr)
¹⁰¹ Ru	0.316	r ²⁾ , s ³⁾	
¹⁰² Ru	0.588	r ²⁾ , s ³⁾	
¹⁰⁴ Ru	0.348	r ²⁾	

*) Taken from Anders and Grevesse (1989).

#) Taken from Anders and Grevesse (1989).

- 1) p=proton process
- 2) r= rapid process
- 3) s= slow process

1-5 隕石中の消滅核種

太陽系が形成された時には存在していたが、その半減期が短い(10⁸年以下)ため、現在ではもう消滅してしまった核種を消滅核種というが、次の7種：²⁶Al, ⁵³Mn, ⁶⁰Fe, ¹⁰⁷Pd, ¹²⁹I, ¹⁴⁶Sm, ²⁴⁴Puが確認されている(表1-6)。消滅核種の存在量に基づき、親核種が元素合成で合成されてから太陽系物質(隕石)に取り込まれるまでの相対的な時間差を知ることができるので、惑星物質進化を考えるうえで貴重な時計となりうる。

¹²⁹I (T_{1/2}=16m.y.) の存在は、¹²⁹Xeの同位体比異常として(Reynolds, 1960)、また、²⁴⁴Pu (T_{1/2}=82m.y.) の存在は、^{121,122,124,136}Xeの同位体比異常として確認された(Rowe and Kuroda, 1965)。

²⁶Al (T_{1/2}=0.72m.y.) は、惑星物質の変成、溶融といった初期進化のための重要な熱源となることから1960年代から注目されてきた。²⁶Alの発見は、1969年に炭素質コンドライトAllendeが落下し、Allende中の白色内包物CAIsの研究によってもたらされた。CAIs中のAlに富みMgに乏しい鉱物相(アノサイト)を分離してMgの同位体組成を測定すると、Mg同位体組成は通常の地球上の試料とは異なり²⁶Mgに富んでいることが判明した(例えば、Gray and Compston, 1974; Lee, Papanastassiou and Wasserburg, 1976; Wasserburg, Lee and Papanastassiou, 1977)。最近ではイオンマイクロプローブを用いることにより、Mg同位体組成分析はAlに富む鉱物を一粒ずつできるようになり、またMurchison隕石に含まれる星間塵にも、²⁶Alの壊変による²⁶Mgの大過剰が報告されている(Zinner *et al.*, 1991)。

⁶⁰Fe (T_{1/2}=1.5m.y.) は、Alとともに惑星の初期進化の重要な熱源となると考えられている核種であり、最近分化した隕石であるユークライト隕石中に⁶⁰Niの過剰として検出された(Shukolyukov and Lugmair, 1993)。これによって数百万年という短期間に、ユークライト隕石母天体では分化が進み、玄武岩質の地殻が形成されたことが示された。

¹⁴⁶Sm (T_{1/2}=103m.y.) は、 α 壊変核種で、¹⁴⁶Sm-¹⁴²Ndの親-娘核種の関係から、Allende隕石の酸不溶残渣などで、その存在が確認されている(Lugmair *et al.*, 1983)。

そのほか親鉄元素の消滅核種¹⁰⁷Pd (T_{1/2}=7m.y.) は、隕鉄でその存在が確認されている(Kelly and Wasserburg, 1978; Chen and Wasserburg, 1990)。

Table 1-6 Extinct Radionuclides

(Taken from compilation of Takeda, Kitamura and Miyamoto, 1994)

Radionuclide	Daughter	Half-life(m.y.)
^{26}Al	^{26}Mg	0.72
^{53}Mn	^{53}Cr	3.7
^{60}Fe	^{60}Ni	1.5
^{107}Pd	^{107}Ag	6.5
^{129}I	^{129}Xe	17
^{146}Sm	^{142}Nd	103
^{244}Pu	^{232}Th , SF	82

本研究に関連した消滅核種のうち、 ^{53}Mn ($T_{1/2}=3.7\text{m.y.}$) については、Allende 隕石の内包物において、この壊変による ^{53}Cr の同位体変動が検出されている (Birck and Allegre, 1985)。また、エンスタタイトコンドライト隕石 Indarch (E4)、石鉄隕石 Eagle Station (pallasite) や数種の鉄隕石(III AB)、エコンドライト隕石 LEW86010 (angrite) などにおいても、 ^{53}Cr の同位体変動は、Mn/Cr の濃度比と密接に関連しており、 $^{53}\text{Mn} \rightarrow ^{53}\text{Cr}$ 同位体系の進化は、各隕石試料の形成のタイムスケールを与える貴重な時計になることが提唱されている (Birck and Allegre, 1988; Hutcheon et al., 1992; Nyquist et al., 1994)。

一方、消滅核種 ^{98}Tc の ^{98}Ru に及ぼす影響については、Pothsらによって、検討された例がある (Pothers, 1981; Pothers et al., 1987)。彼らは、Allende 隕石の酸不溶残渣および CAI の磁性成分、非磁性成分および Leoville 隕石の内包物の非磁性成分の Ru 同位体比測定を行ったが、 $^{98}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ 、 $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ のいずれも 3σ 以内で地球上の値と一致していることを報告している。

1-6 隕石における同位体比異常：CrおよびRuに関するこれまでの研究

Cr同位体に関する研究

Cr同位体分析は、鉄隕石などにおいて宇宙線による核反応に起因する同位体比変動の面から注目されていた（例えば、Shima and Honda, 1966）が、星の核合成過程との関連から注目されたのは近年である。1984年にBirck and Allegre (1984)は、初めてAllende隕石中のCAIから ^{54}Cr の過剰を発見した。彼らは、同試料において ^{53}Cr の若干の欠損があることも指摘しており、さらに翌年 ^{53}Cr の同位体比変動は、Mn/Crの化学組成と密接に関連していることを報告している(Birck and Allegre, 1985)。その後、Lee and Tera(1986)も独自のCr分離法を開発して、 ^{53}Cr および ^{54}Cr の同位体比変動の検索のため、いくつかの太陽系初期試料のCr同位体比測定を行った。また同年、Papanastassiouらは、Allende隕石のFUN(Fractionation and Unknown Nuclear effect)内包物(Sr, Ba, Nd, Smなどの元素にも大きな同位体比異常が検出されている内包物)およびnon-FUN内包物のCr同位体組成を測定し、FUN内包物においてnon-FUN内包物よりも ^{54}Cr の異常がより大きいことを報告している(Papanastassiou(1986a); Papanastassiou and Wasserburg(1986))。さらに、 ^{54}Cr の過剰の見られたnon-FUN内包物において、 ^{53}Cr の若干の欠損があるというBirckらの主張を再確認している。また、Papanastassiou(1986b)は、総説において、 ^{54}Cr の同位体比異常は、他のFe近傍元素の中性子過剰核(^{48}Ca , ^{50}Ti)の同位体比異常とも相互に関連があることを報告するとともに、これはHartmann *et al.*(1985)の計算による中性子過剰の熱平衡過程で合成される物質の組成と非常に調和的であることを述べている。そして実際、Allende隕石の内包物のみならず、Murchison隕石のCr-rich spinelやヒボナイト(hibonites)などにおいても、CrをはじめFe近傍元素の中性子過剰核(^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{54}Cr , ^{58}Fe , ^{64}Ni)に同位体比異常が検出されている（例えば、Hinton *et al.*, 1987; Birck and Lugmair, 1988; East and Ireland, 1989; Ireland, 1990）。

また、前項で述べたようにBirck and Allegre (1988)は、Allende隕石、エンスタタイトコンドライト隕石 Indarch (E4)、石鉄隕石 Eagle Station (パラサイト)の高精度のCr同位体測定の結果から、 ^{53}Cr の同位体比変動は、消滅核種 ^{53}Mn の壊変によることを明らかにした。また、同グループでは、炭素質コンドライト

隕石中のCr同位体分析を、段階酸処理法を用いていくつかの相に分け、C1からC4にいたるまで系統的に行った(Rotaru *et al.*, 1992)。彼らは、太陽系のCr同位体組成は、異なる核合成成分の混合から成り立っていること、とりわけ、C1およびC2は、少なくとも部分的には初期の同位体不均質の名残を留めていることを主張している。

Ru同位体に関する研究

Ruは、1-1で述べた同位体分析上の困難があり、隕石中のRu同位体分析は、表面電離型質量分析計による測定では、Devilleers *et al.* (1978)および Poths (1981); Poths *et al.* (1987)の研究、さらに、二次イオン質量分析計による測定でHutcheon *et al.* (1987)の研究がある程度である。

Poth *et al.* (1987)は、Allende 隕石の酸不溶性残渣について同位体比を精度良く測定しているが、明瞭な異常は発見されなかった。また、Hutcheon *et al.* (1987)は、二次イオン質量分析計(SIMS)を用いてAllendeのCAI中のFremdlingeと呼ばれる難揮発性親鉄元素に富んだ内包物中のRu同位体比を測定しているが、有意な同位体比異常は検出されなかった。

なお、Ru同位体比測定では、参照同位体(分母に用いる同位体)として、どの同位体を用い、Isotope fractionation lawに何を使って同位体分別効果の補正を行うのが最適であるか確定していない。実際、先にあげた過去の研究例でも、Devilleers *et al.* (1978)は、 $^{104}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}=1.4650$ (Linear law)で規格化しているし、Poths(1981)は、分母を ^{99}Ru にとり、いくつか試行錯誤しているが、Devilleers *et al.*の方法にない、 $^{104}\text{Ru}/^{99}\text{Ru}=1.4650$ (Rayleigh law)を採用している。また、Poths *et al.* (1987)では、 $^{96}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}=0.324851$ (Rayleigh law)、Hutcheon *et al.* (1987)では、 $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}=0.4042$ (Exponential law)というように、規格化する値およびIsotope fractionation lawについてもその取り扱いが統一されていない。このようにRuは同位体分析の方法論自体が未だ確立していない状況である。

1-7 隕石中の親鉄元素の分布：凝縮過程と凝縮モデル

分化していない隕石の化学組成の変動は、元素の揮発性と対応していることが知られている。これは、鉱物（元素）が高温ガスから徐々に冷却して析出する際、元素の揮発性の差による分別効果が働くためであると考えられる。凝縮過程における元素分別を検討することは、隕石の化学組成はいうまでもなく、Mn-CrやTe-Ru同位体系の進化を考えるうえでも非常に重要である。こうした観点から、本研究においても親鉄元素の固溶体合金による凝縮モデル計算を行ったが、本節では、元素の凝縮過程およびそれに関するモデル計算について、特に親鉄元素に焦点をあてて過去の研究例について概説する。

元素の揮発性による存在度変動を熱力学的データから理論的に求める研究（凝縮モデル）は1960年代から行われ始めた（Lord (1965), Larimer (1967), Grossman (1972)）。

その後、Grossman and Larimer (1974)は、原始太陽系星雲組成を持つガスが冷却するのに伴い、どのような元素がどのような形態（鉱物）で、またどのような温度の順序で固体として凝縮するかを初めて定量的に示した。

ここで、本研究との関連から親鉄元素について着目してみると、元素が単体として凝縮することは少なく、同じような凝縮温度を持つ元素同士が合金相または固溶相を形成して固相として析出してくると考えられる。

Palme and Wlotka (1976) は、アレンデ隕石の白色内包物(CAI)から取り出された金属微粒子において、W, Re, Os, Ir, Mo, Ru, Pt という難揮発性親鉄元素がCIに比べて、約 10^3 - 10^4 倍に濃縮しているものがあることを報告した。彼らは、この金属微粒子の説明のため、高温で凝縮する微量の親鉄元素の凝縮形態として合金を考え、上記の親鉄元素にFe, Ni, Co, Au, Pd, Rhを加えた親鉄13元素の理想固溶体（活量係数： $\gamma=1$ ）の合金のモデルをたて、計算を行った。

Fegley and Palme (1985)は、始源隕石中のCAI中において、Mo, Wの存在度が、他の難揮発性親鉄元素の存在度に比べて少なくなっている例が数多く存在することを発見した。彼らは、この説明としてMo, Wは、高い酸素分圧下では酸化物として揮散しやすい性質を持つことに着目した。親鉄13元素（Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, W）の合金の凝縮に際して、それぞれの元素が酸化物として揮散する効果を酸素分圧をパラメーターにして取り入れ、計37種の元素ならびに酸化物に関する凝縮計算を行った。その結果、太陽系存在度に比べて酸素分圧が3.4倍高かったとすると説明できることを示した。

Sylvester *et al.* (1990) は、AllendeのCAI中のFremdlingeには、難揮発性親鉄元素は、概して 10^3 - 10^4 倍濃縮しているが、それらは一様ではないことを指摘している。彼らは、この説明のために、上記のPalmeらの計算のようにすべての親鉄元素が一つの合金をなして凝縮をする1-phase modelの他に、同じ結晶格子を持つもの同士が一つの合金をなして他の結晶格子を持つものとは独立して凝縮をする3-phase(体心立方= bcc alloy, 最密充填= hcp alloy, 面心立方= fcc alloy) modelについての計算も行い、検討した。彼らは、Au, Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Ni, Os, Pt, Re, Rh, Ru, Wの13元素を考え、高い酸素分圧下では酸化物として揮散する影響の大きいMo, Wについては、1価の酸化物: MoO, WOの効果を検討した。

1-8 本研究の意義、特色

本研究の目的は、1-1で述べた。本研究では特に、まず、従来、最も始源的だと考えられている炭素質コンドライト隕石に主眼が置かれていた同位体比異常に関する研究対象を、エンスタタイトコンドライト隕石や鉄隕石にも拡張し、これらの隕石中にも始源的な部分が残存している可能性があるとの観点から酸不溶残渣を中心に系統的に化学分析を行った。

隕石の酸不溶残渣中の同位体比異常に関する研究は、1975年に、Lewis *et al.* がAllende隕石中のXeについて行ったのを皮切りに、Andersグループを中心に、いくつかの元素で行われている（例えば、Lewis *et al.*, 1983; Lugmair *et al.*, 1983; Loss *et al.*, 1990）が、本研究では、Cr, Ruに着目して同位体分析を行い、また、これらの残渣には、その化学的耐性からして、初期高温凝縮物を多く含むであろう点に着目し、その化学組成（親鉄元素）を原始太陽系星雲からの凝縮過程と関連させて考察した。このため、過去の凝縮モデル計算を補充、拡張して親鉄14~15元素の固溶体合金による凝縮計算を行い、隕石試料の化学組成の測定結果と比較、検討した。この計算においては、新たにTcを計算のネットワークに加えた。Tcは、現在地球上に存在しないこともあり、太陽系存在度のデータや熱力学的データに制限があるため、初期太陽系における挙動が非常に注目される親鉄元素であるが、これまで凝縮計算に組み入れられた例はない。今回、凝縮モデル計算により、凝縮過程におけるTcとRuの分別についての検討を行った。

また、本研究の同位体分析では、異なる核合成過程に起因した同位体比変動、消滅核種 ^{53}Mn および $^{98, 99}\text{Tc}$ の検出ならびにそれに関連したMn-CrおよびTc-Ru同位体系の進化に基づいた太陽系形成過程を考察することをめざした。特に消滅核種 $^{98, 99}\text{Tc}$ については、これまでその存在は確認されていず、もし、消滅核種 $^{98, 99}\text{Tc}$ の寄与が確認されれば、原始太陽系星雲の進化過程を考察する際の新しい時計となりうるので非常に興味のある研究対象である。これまで、存在が確認されている他の消滅核種が、いずれも1元素につき一つの核種であったので、仮に、 ^{98}Tc と ^{99}Tc の両核種が検出されれば、1元素につき二核種の情報が得られ、太陽系誕生期における超新星爆発などにより生成されたTcの二つの同位体の初期の生成比が得られるという点で重要である。

本研究の中心課題は隕石物質の同位体分析であるが、その同位体組成と化学組成の両面から原始太陽系星雲の進化過程にアプローチすることを試みた。

以下、第2章では実験方法、第3章では測定結果について述べ、第4章では測定結果から、太陽系初期における元素、同位体の分別過程について議論した。そして、第5章に研究のまとめを配した。

2. 実験方法

2-1 試料の準備

2-1-1 試料

本研究で用いた隕石は、表2-1の通りである。これらの隕石のうち、Jilin (H5) は、中国科学院地球化学研究所の歐陽自遠先生から、Qingzhen (EH3)は、同・王道徳先生から提供していただいたものである。主として隕石中の以下の対象試料について、元素分析、同位体分析を行った。

1) 酸不溶残渣

隕石を酸処理すると、化学反応性が低く、熱的にも安定な成分が分解されず、不溶残渣として残る。上記の隕石のうち、炭素質コンドライト隕石[Allende (CV3) /Murchison (CM2)], 非平衡エンスタタイトコンドライト隕石[Qingzhen (EH3)], 普通コンドライト隕石[Nuevo Mercurio (H5) /La Criolla (L6)], 鉄隕石[Canyon Diablo (IA)/ Sikhote Allin (IIB)]と多種の酸不溶残渣を分析対象に用いた。

2) コンドライト隕石の金属相

2種の平衡普通コンドライト隕石 Jilin(H5) およびLa Criolla (L6) を用いた。(Allende (CV3)も試験的に数試料について実験を行った。)

2-1-2 化学処理による試料の採集

1) 酸不溶残渣の回収

各隕石試料は、熔融外皮(Fusion crust)を除去後、液体窒素を用いて、凍結-解凍法で分解し、酸処理した。各隕石の酸処理の概略および分析方法を図2-1に示す。酸処理は、隕石の種類、重量によって数週間~数ヶ月間繰り返し行った。この図におけるas-1, ar-1は、酸(一般にはHCl/HF)で処理した時の溶解成分、不溶残渣を表す。特に、炭素質コンドライト隕石については、段階酸処理法を用いていくつかの相に分けたほか、2種類以上の酸処理法を用いた。as-2, ar-2は、ar-1をさらに次の酸(ここではHNO₃)で処理した時の溶解成分、不溶残渣を表す。以下、as-3, ar-3なども同様である。また、bs-1, br-1あるいはcs-1, cr-1などは、別の方法で酸処理した時の溶解成分、不溶残渣を表す。なお、酸不溶残渣は、遠心分離(回転数:3000rpm)で回収し、乾燥、洗浄後、化学分析用に用いた。また、これらの分析手順の概略は、図2-2に示す。

今回用いた隕石の元の重量およびそれぞれの酸不溶残渣の重量を、後の有機元素分析(C, H, N, S)の結果とともに表2-2に示す。なお、Sikhote Allinについて

Table 2-1 The list of meteorites used in this work.

Name	Type	Description
Allende	CV3	Chihuahua, Mexico, Fell 1969-02-08
Murchison	CM2	Victoria, Australia, Fell 1969-09-28
Nuevo Mercurio	H5	Zacatecas, Mexico, Fell 1978-12-15
Jilin	H5	China, Fell 1976-03-08
La Criolla	L6	Argentina, Fell 1985-01-06
Qingzhen	EH3	Guizhou, China, Fell 1976-09-13
Canyon Diablo	IA	Arizona, U.S.A., Found 1891
Sikhote Alin	IIB	Maritime Territory, Russia, Fell 1947-02-12

a) Allende (CV3)

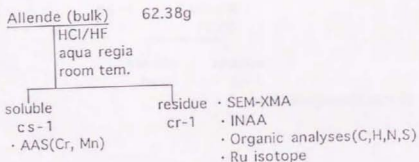
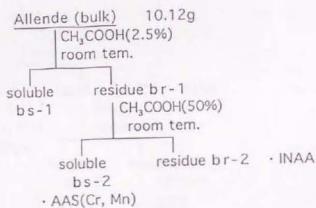
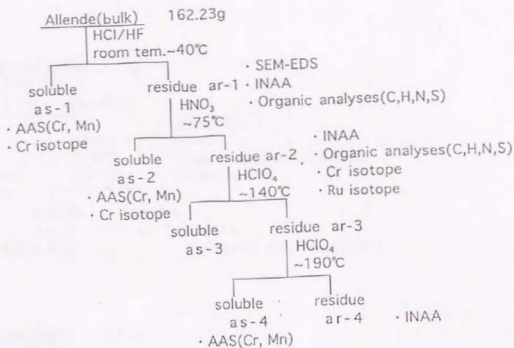


Fig. 2-1. Acid treatment of meteorite in this work. (a) Allende(CV3)

b) Murchison (CM2)

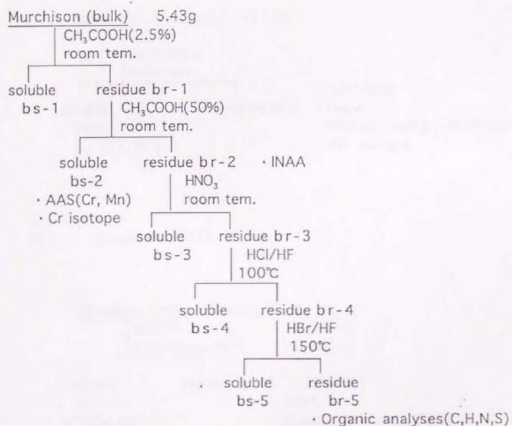
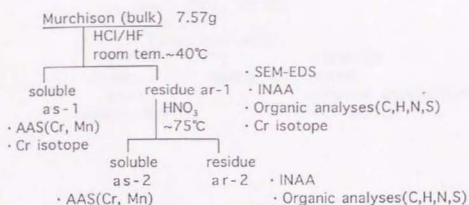
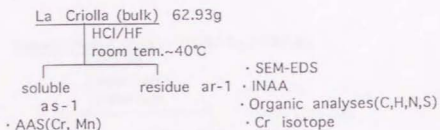
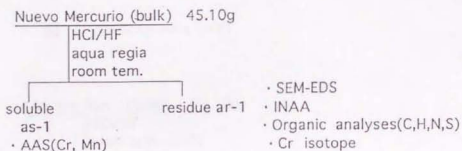


Fig. 2-1. (continued) (b) Murchison(CM2)

c) La Criolla (L6)



d) Nuevo Mercurio (H5)



e) Qingzhen (EH3)

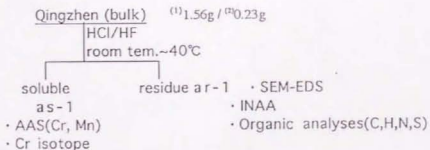
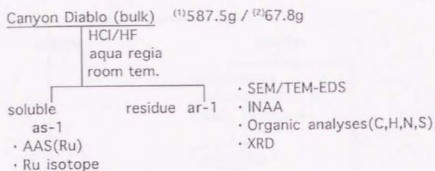


Fig. 2-1. (continued) (c) Nuevo Mercurio(H5), d) La Criolla(L6), e) Qingzhen(EH3))

f) Canyon Diablo (IA)



g) Sikhote-Alin (II B)

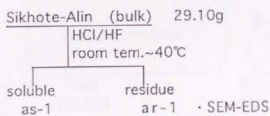


Fig. 2-1. (continued) (f) Canyon Diablo(IA), g) Sikhote Alin(II B))

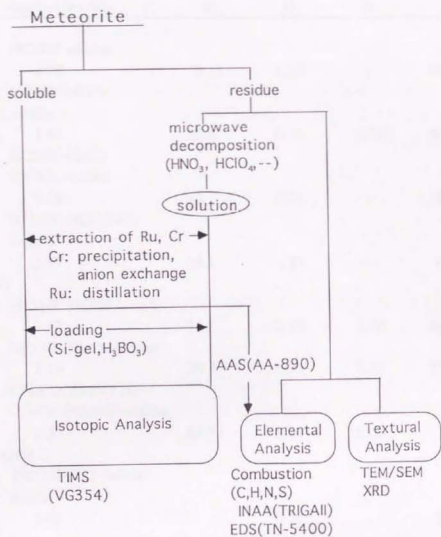


Fig. 2-2. Analytical procedure for acid residue samples of meteorites.

Table 2-2 C,H,N,S contents of acid residues from various meteorites along with the fraction of them.

Acid residues fraction (wt.%)		Contents (%) ^{*)}				
		C	H	N	S	
Allende(CV3)						
1) 162.23g	HCl/HF residue	8.13	1.39	—	24.5	
	HCl/HF-HNO ₃ residue	1.64	0.74	0.73	42.6	
	HCl/HF-HNO ₃ -HClO ₄ residue	0.68	0.93	—	34.4	
2) 62.38g	HCl/HF-HCl/HNO ₃ residue	2.37	1.83	—	0.20	
Murchison(CM2)						
1) 7.57g	HCl/HF residue	3.12	34.6	2.10	1.48	46.5
	HCl/HF-HNO ₃ residue	1.30	29.5	1.71	2.56	27.5
2) 5.44g	CH ₃ COOH-HCl/HF-HNO ₃ -HBr/HF residue	0.53	53.9	3.01	2.23	1.95
Nuevo Mercurio(H5)						
45.10g	HCl/HF-HCl /HNO ₃ residue	1.03	—	0.29	—	2.22
La Criolla(L6)						
62.93g	HCl/HF residue	0.83	1.20	0.16	—	12.8
Qingzhen (EH3)						
1.56g	HCl/HF residue	0.85	6.26	2.05	0.71	7.27
Canyon Diablo (IA)						
1) 587.5g	HCl-HCl/HF-HCl/HNO ₃ residue	0.62	42.9	2.82	2.72	—
2) 67.8g	HCl-HCl/HF-HCl/HNO ₃ residue	0.56	43.5	3.22	2.45	—

^{*)} C,H,N,S contents of acid residues from meteorites were analyzed by T. Seki of Tokyo University.

は、29.10 gのバルク試料が6N HClで、ほとんど完全に溶解し、ごくわずかの黒い粉末しか得られず、この試料については、同位体分析はおろか、有機元素分析、中性子放射化分析を行える量も残らなかった。

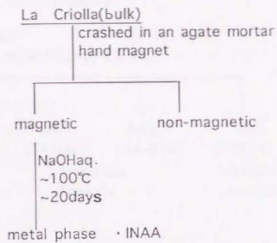
2) 金属相の採取

コンドライト隕石をハンマーで破砕して、磁石を用いて磁性成分を集めた後、テフロンボンベ中で濃水酸化ナトリウムにより純化(ケイ酸塩を取り除き)し、金属相を採取した。金属相の採取の概略は、図2-3に示す。これらの金属相は、主として中性子放射化分析により、各金属相ごとに親鉄元素を中心に化学組成の定量を行い、各元素の濃縮率および元素間の相関を調べた。これらの分析手順の概略は、図2-4に示す。

2-1-3 試料の構造解析

図2-1に示したように処理した隕石の酸不溶残渣のうち、Allende (ar-1, cr-1), Murchison (ar-1), La Criolla (ar-1), Nuevo Mercurio (ar-1), Qingzhen (ar-1), Canyon Diablo (ar-1), Sikhote Alin (ar-1)について、また、金属相については、La CriollaおよびJilinの代表的な2~3個の粒子に対して、構造的特徴や鉱物学的情報(および元素の定性分析)を得るため、宇宙線研究所一次線部の走査型電子顕微鏡付X線マイクロ分析(SEM-XMA: HORIBA EMAX-8000)および山形大の透過型/走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(TEM/SEM-EDS: TN-5400)を用いて分析を行った。

a) La Criolla (L6)



b) Jilin (H5)

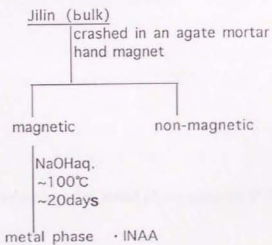


Fig. 2-3. Separation of metal phases from meteorites.
(a) La Criolla(L6), b) Jilin(H5)

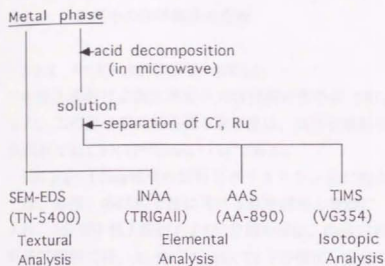


Fig. 2-4. Analytical procedure for metal phase samples of meteorites.

2-2 試料中の化学組成の分析

2-2-1 中性子放射化分析 (INAA)

中性子照射は立教大学原子力研究所の原子炉 TRIGA II(出力100kW)を利用した。この原子炉の熱中性子束密度は、気送管照射では $1 \times 10^{12}(\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 、F孔照射では $1.4 \times 10^{12}(\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ である。

100 μg ~10mg程度の試料をポリエチレン袋に封入する。気送管照射においては、毎回、各試料を後に述べる標準試料と同様に(同一条件で)カプセルに入れ、5分間中性子照射および2分間冷却後、Ge検出器により4分間測定をした。気送管照射では、Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Vの検出、定量を行った。

F孔による長時間照射では、各試料を後に述べる標準試料とともに同一カプセルに封入し、18~24時間照射後、定量する元素に応じて、翌日ないし数週間あるいは1ヶ月後に測定を行った。定量する目的元素や各試料の放射能の強さによって測定時間(30分間から数日)を調整した。長時間照射では、主として親鉄元素の検出、定量を行った。

標準試料には、気送管照射においては、岩石標準試料JB-1を用いた。また、F孔による長時間照射では、主としてAllendeの粉末を用いたが、特に白金族元素に対しては、標準試料に起因する誤差をできるだけ小さくするため、るつぽで溶融することにより均質化したCanyon Diabloの一片もまた用いた(これらの標準試料については、Nagasawa *et al.*, 1980; Nogami *et al.*, 1980; Yamakoshi, 1984 and references therein参照)。各元素の定量に用いた生成放射性核種を、その半減期およびピークの γ 線エネルギーとともに表2-3に示す。1つの核種につき、複数の γ 線のピークがあったり、照射直後の測定と、時間をおいた後の長時間測定とのどちらの測定にもかかる元素は、誤差の小さい方を採用した。

2-2-2 有機元素分析

Cr, Ru同位体組成および化学組成の分析の対象試料とした酸不溶残渣の化学的特徴をさらに綿密に調べるため、一部の酸不溶残渣試料について、炭素C、水素H、窒素N、硫黄Sの定量を行った。この分析は、東京大学理学部化学教室有機分析室で行った。それぞれの定量法を以下に簡略に示す。

Table 2-3 The list of used nuclide and half-life, γ -ray energy of each nuclides.

	Isotope	Half-life	γ -Energy(keV)	Mode of reaction
Al	²⁸ Al	2.25m	1779	(n, γ)
Mg	²⁷ Mg	9.45m	1015	(n, γ)
Ca	⁴⁹ Ca	8.72m	3084	(n, γ)
Mn	⁵⁶ Mn	2.58h	1811	(n, γ)
Ti	⁵¹ Ti	5.76m	320	(n, γ)
V	⁵¹ V	3.76m	1434	(n, γ)
Fe	⁵⁹ Fe	44.5d	1099	(n, γ)
Ni	⁵⁸ Co	70.9d	811	(n, p)
Co	⁶⁰ Co	5.27y	1173	(n, γ)
Ga	⁷² Ga	14.1h	630	(n, γ)
As	⁷⁶ As	26.3h	657	(n, γ)
Au	¹⁹⁸ Au	2.58h	412	(n, γ)
Cr	⁵¹ Cr	27.7d	320	(n, γ)
Sb	¹²⁴ Sb	60.2d	603	(n, γ)
Ir	¹⁹² Ir	73.8d	468	(n, γ)
Os	¹⁹¹ Os	15.4d	129	(n, γ)
Ru	¹⁰³ Ru	39.3d	497	(n, γ)
W	¹⁸⁷ W	23.9h	686	(n, γ)
Re	¹⁸⁸ Re	16.9h	155	(n, γ)

1) 炭水素/窒素分析

試料1~5mgを酸素気流中で酸化剤混合物とともに燃焼し、二酸化炭素をソーダ石灰管に、生成した水蒸気を塩化カルシウム管に、吸収させて微量天秤ではかり、それぞれの吸収重量からCおよびHの含量%を算出する。

また、窒素については、残留気体(N₂)の体積を定量することにより、Nの含量%を算出する。

2) イオウ(およびハロゲン)分析

試料1~5mgを酸素気流中で酸化剤とともに燃焼し、イオウを酸化させて硫酸にする。反応終了後、硫酸は、塩化バリウムにより硫酸バリウムとし、これを秤量してイオウの量を算出する。

2-2-3 原子吸光分析ならびに同位体分析用の試料の溶解

<試薬>

化学処理で用いた蒸留水は、最初、ステンレス製の沸騰型蒸留器で蒸留したものを、さらに石英製連続2回沸騰蒸留器で蒸留し、最後に非沸騰蒸留器で蒸留させたものを使用した。また酸は、塩酸については当研究室において、高純度塩化水素ガスを上記の蒸留水に吹き込んで精製したものを用いた。硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸は、市販の最上の等級のもの(非沸騰蒸留精製試薬: NBS(NIST) Analytical Chemistry Division)を用いた。

また、化学処理で用いた器具、カラムなどは、器具からの汚染を避けるため、可能な限りテフロン製ならびに石英製を用いた。

<試料の溶液化>

酸不溶残渣試料は、マイクロ波加熱により(電子レンジ中で)密封系の容器(図2-5)内で混酸により分解した(マイクロ波加熱による試料の迅速酸分解法の有効性については、例えば小島、1990参照)。典型的な分解条件(酸の種類、量、加熱時間、回数)および手順は以下に示すとおりである。

1) 粉末試料100mg程度(図2-5の④)をあらかじめ秤量したテフロン小容器(DV-7:図2-5の③)に量り取る。

2) 濃硝酸2.0ml、60%過塩素酸0.3ml、6M塩酸0.15ml、濃フッ化水素酸0.15mlを加える。

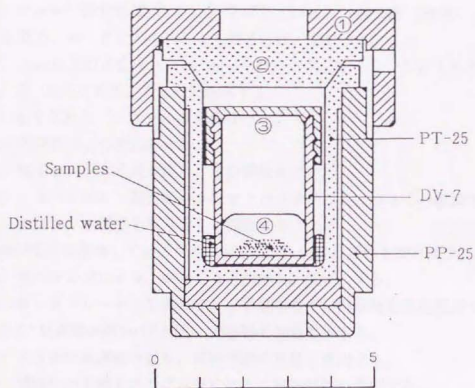


Fig. 2-5. The vessels for sample decomposition in microwave oven

- | | | |
|---|----------------------|-------|
| ① | Polypropylene vessel | PP-25 |
| ② | Teflon vessel | PT-25 |
| ③ | Teflon inner vessel | DV-7 |
| ④ | Samples | |

- 3) 容器を回転して混酸中に粉末試料を完全に分散させる。
 - 4) テフロン小容器のフタを手でしっかり締める。
 - 5) 小容器を、水1.5mlと共にテフロン外容器 (PT-25; 図2-5の②) に入れる。
 - 6) テフロン試料容器 (PT-25) をポリプロピレン製外筒 (PP-25; 図2-5の①) に取め、レンチとバイスにより締め付け、密封する。
 - 7) 50ml以上の水を入れた100mlビーカーと共に電子レンジに入れる。
 - 8) 弱 (200W相当) で3分間加熱する。
 - 9) 水を入れたビーカーのみを取り出す。
 - 10) 再び弱で3分間加熱する。
 - 11) 電子レンジより取り出し、3分間放冷する。
 - 12) ポリプロピレン製外筒をレンチとバイスにより、ゆっくり開栓する。
 - 13) テフロン小容器を取り出し、開栓する。
- 試料が完全に溶解していない場合は、7) ~13) の操作を繰り返す。
- 14) 赤外ランプにより、ゆっくりと加熱し、脱ガスする。
 - 15) ホットプレート上で赤外ランプを併用して、内容物を蒸発乾固する。
 - 16) 0.1M過塩素酸1mlを加え、内容物を加温溶解する。
 - 17) 小容器の総重量を量り、試料溶液の重量を算出する。
 - 18) 試料中の目的元素の含有量に応じて試料溶液を希釈する。

試料の種類、量に応じて分解に用いる酸の種類、量、加熱時間、回数を選ぶ。基本的には、分解中に試料溶液の散逸がないように、加熱時間を長くするより、加熱回数を増やす方法をとった。

2-2-4 原子吸光分析法によるCrおよびMnの定量

Cr同位体比測定に関連して、酸溶解成分中のCrおよびMnの定量を行った。2-2-3で溶体化された酸残渣試料中の一部の元素 (Mo, Ru, Ptなどの難揮発性親鉄元素でINAAによる測定精度が良くなかったものを中心に) について原子吸光分析法(AAS)による定量を行った。

分析計は当研究室のJarrel-Ash Co., Ltd. AA-890を使用した。また、当装置には、フレームレスアトマイザFLA-1000も付帯しているが、これは、 10μ オーダーの試料液をマイクロピペットでグラファイト炉に注入し、高温加熱によって原子化するもので、たいいていの元素はppbレベルで定量できる。原子化部の断面図は、図2-6に示す。

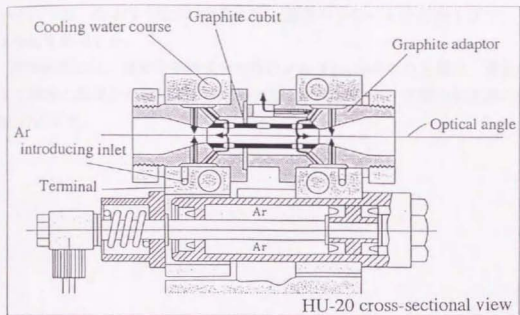


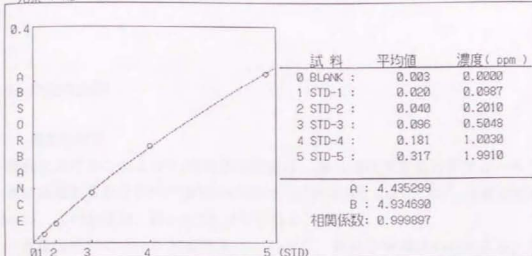
Fig. 2-6. The atomization section for flameless analysis

高感度の測定が要求されるMo, Ru, Ptなどの定量には、フレイムレス分析を用いた。一方、CrおよびMnの定量には、通常のフレイム分析およびフレイムレス分析を併用した。

標準試薬には、関東化学株式会社製のメルクgradeのものをを用い、検量線法により試料の濃度を同定した。原子吸光法により測定した元素の検量線の例を、図2-7に示す。

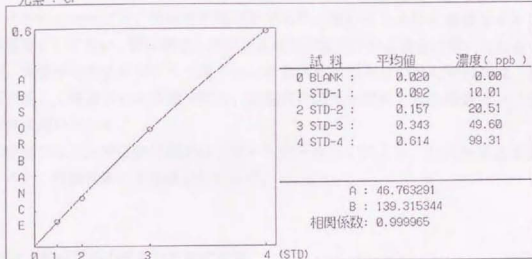
a) ... 檢量線確認 2次式

元素: Ru



b) ... 檢量線確認 2次式

元素: Cr



c) ... 檢量線確認 1次式

元素: Mn

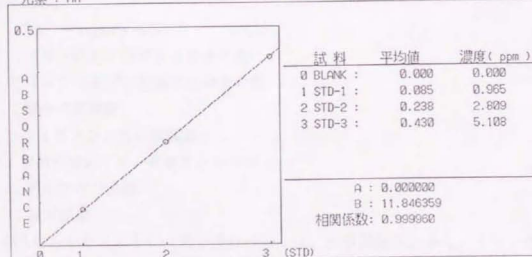


Fig. 2-7. The calibration curve for atomic absorption analysis.

(a) Ru(flameless analysis), b) Cr(flameless analysis), c) Mn(flame analysis)

2-3 同位体分析

2-3-1 質量分析計

本研究におけるCrおよびRu同位体比測定は、最も高精度質量分析法の一つである表面電離型質量分析計(TIMs)のVG354(分析半径27cmで、90°単取束型)を用いた。この装置は、図2-8のとおりである。

この質量分析計のイオン加速電圧は、8kVで、質量分解能は410である。また、イオン検出器には、ファラデーカップおよびイオン計数装置を取り付けたデリリー検出器が備わっている(図2-9)。

ファラデーカップは、微弱直流電流計であり、深い孔をあけた電極をイオン捕集電極として用い、特に精密な同位体比測定が要求される場合に用いられる。一方、光電子増倍管にデリリー型イオン計数装置を組み合わせた検出系は、ノイズが著しく軽減される特徴を持ち、高感度の測定が要求される微量サンプルの測定に用いられる。

本研究では、Cr同位体比測定は、ファラデーカップにより、Ru同位体比測定は、イオン計数装置により測定を行った。

2-3-2 表面電離型質量分析計の原理

単体元素の熱電離の際のイオン化効率 α は、近似的に次のLangmuir-Sahaの式で表される。

$$n^+/n^0 = \exp[e(\phi - IP)/kT] \cdot \dots \quad (1)$$

n^+ : イオン化して揮発する原子の数

n^0 : イオン化せずに揮発する原子の数

e : 電子の素電荷

ϕ : フィラメントの仕事関数

IP : 目的元素のイオン化ポテンシャル

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

この式からわかるように、同じ温度の時には、仕事関数が大きく、イオン化ポテンシャル(イオン化エネルギー)が小さいほどイオン化効率が良くなることがわかる。

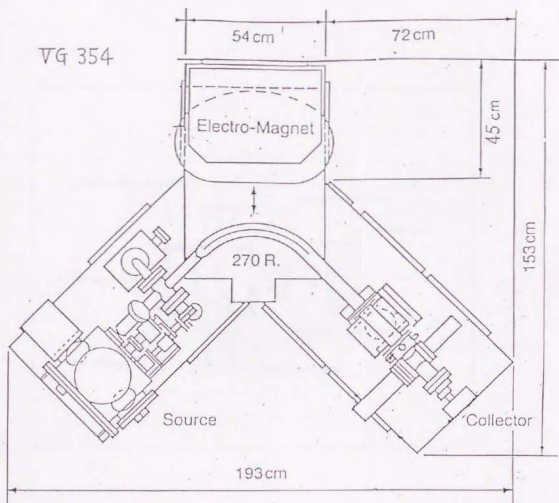


Fig. 2-8. The outline of Mass Spectrometer VG354

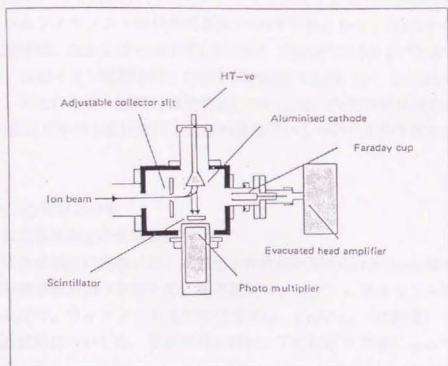


Fig. 2-9. Schematic diagram of Daly and Faraday collector systems.

本研究の同位体分析対象元素Cr (IP: 6.74eV, 融点: 1905℃) およびRu (IP: 7.36eV, 融点: 2310℃)のうちRuは、とりわけイオン化エネルギーが大きい。そこで、特にフィラメントには仕事関数が大きいものが望ましいが、レニウムは仕事関数が大きく(ϕ : 4.98eV)、また高融点(3180℃)であるため最適といえる。白金は、レニウムよりもさらに大きな仕事関数(ϕ : 5.13eV)を持つが、融点がCrやRuに比べても低い(1772℃)ため、フィラメントとしての使用は難しい。

レニウムフィラメントの仕事関数は4.98eVであるから、(1)式から、Ruのイオン化効率は、たとえば2000Kで 1.0×10^{-6} 、2200Kで 3.5×10^{-6} と非常に低い。

(一方、Crのイオン化効率は、たとえば2000Kで 3.7×10^{-5} 、2200Kで 9.3×10^{-5} である。)このため、Ru同位体比測定については、Cr同位体比測定の際に用いたホウ酸-シリカゲル法以外にも塗布の過程でいくつかの工夫を試みた。

2-3-3 Cr同位体分析

<Cr同位体比測定の標準試料>

Cr同位体比測定の標準には、関東化学株式会社製のCr1000ppm標準試薬の他に、岩石標準試料JB-1を用いた。標準試薬は、二クロム酸カリウムの硝酸溶液(0.01mol/l)で、フィラメント上での化学形は、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (硝酸塩)と考えられる。岩石試料については、隕石試料と同様に下記に示す方法によってCrの化学分離を行った。

<Crの化学分離および精製>

Crは、沈殿法および陰イオン交換法(Biorad AG1×8)を用いて分離した。この操作は、pH5付近で水酸化クロム $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として沈殿させた後、質量分析の際、Crと同重体による干渉のありうる元素Ti, Feを陰イオン交換法により、順次取り除く方法で、その概略は図2-10に示したとおりである。この方法は、基本的にLee and Tera (1986)に拠った。やはりCrと同重体による干渉のありうる元素Vについては、この操作では取り除けないが、Crのイオン化の際に、ほとんどイオン化しないので測定上問題とはならない。今回、Crのスバイクは使用せず、この操作における回収率およびブランクCr量のチェックは、原子吸光分析を用いて行った。回収率は、概ね50-60%、また、ブランクについては、正確な見積もりはできなかったが、Crの明瞭なピークは検出されず、5ng以下であった。

Chemical extraction scheme for Cr

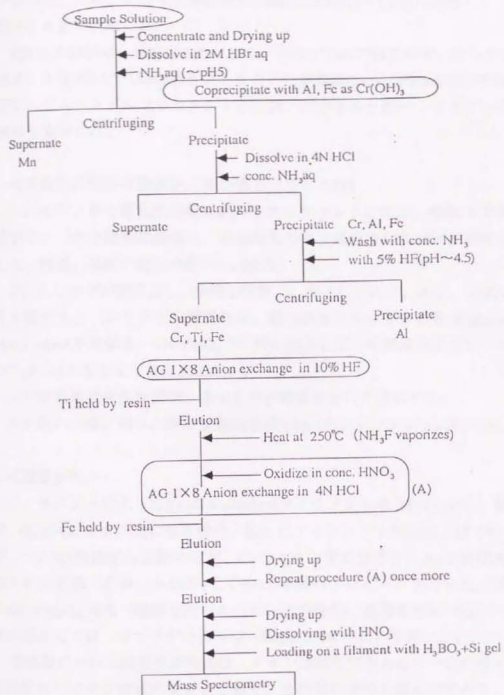


Fig. 2-10. Chemical scheme for extraction and purification of Cr.

すなわち、毎回、塗布する試料中のCr量(Cr:500ng \sim 1 μ g)に比較して十分に無視できる量と判断した。

乾固した試料は、硝酸塩の形にして、 3×10^7 Torrの真空中で、あらかじめフィラメント電流5Aで1時間焼きだしを行った高純度(zone-refined; 99.995%)のV字型ニウムシングルフィラメント上に以下に示すホウ酸-シリカゲル法により試料を塗布した。

<質量分析試料の塗布> (ホウ酸-シリカゲル法)

1) まず、ホウ酸飽和溶液0.2 μ lをフィラメントにのせ、空气中でゆっくり乾かす。(ホウ酸飽和溶液は、超高純度のホウ酸粉末を蒸留水に溶解して作成した。毎回、試料の塗布の際に1 μ l使用)

2) シリカゲル懸濁液1 μ lを同じ箇所に、塊としてのせ、再び、空气中でゆっくり乾かす。(シリカゲル懸濁液は、超高純度のシリカゲル粉末(Merck-60HR extra pure)を蒸留水、1N HNO₃で十分に洗浄してこの懸濁液中のシリカゲルが10⁻⁴ gr/ μ lとなるように作成した。)

3) 試料溶液を少量ずつ、ゆっくりと時間をかけて塗布する。

4) 乾いた後、残りのホウ酸飽和溶液0.8 μ lをフィラメントにのせる。

<質量分析>

フィラメントの入ったBead Assembly(フィラメント取り付け台)を、質量分析計 VG354のイオン源に取り付け、徐々にフィラメント電流を上げて行く。Cr⁺は、 \sim 2.0A前後から始めるが、Crのイオン化を妨害するNaや炭化水素などのイオンを除くため、 \sim 1000 $^{\circ}$ Cで約10時間のプレヒートを行った。測定は、Peak jumping方式(磁場を測りたいピークの位置に直接走査させる)で行い、検出器としては、ファラデーカップ(抵抗10¹¹オーム)を用いた。

当装置における同位体測定法は、イオン電流をできるだけ一定に保ちながら各同位体のイオン電流の大きさを測り、その比を求める測定法であり、その手順は、以下のとおりである。

1) フィラメント電流を上げてピークの探索

2) 磁場の決定(各ピークについて正確にその中心を決め、磁場の値を記憶する。)

3) フォーカス調整(最も大きいピークについてフォーカスを少しずつ変えてイオンビームが最大になるように調整する。)

- 4) 設定されたイオン電流になるようにフィラメント電流を調節
- 5) ベースライン測定 (Crの場合 :mass 50.5をベースとし、そのバックグラウンドを測る。
- 6) 各ピークのイオン電流の測定 (それぞれベース分を差し引いて、その比を計算する。)

通常の測定においては、 $(5\sim 10)\times 10^{-12}$ Aの安定な ^{52}Cr のシグナルは、5-6時間は保持された。

測定の際、Crの質量領域に同重体による干渉の可能性のありうるTi, V, Feの3元素は、それぞれ ^{49}Ti , ^{51}V および ^{57}Fe をモニターし、これらの元素の同重体による干渉の補正を行った。補正值として、IUPACの値： $^{50}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}=0.969150$, $^{56}\text{V}/^{51}\text{V}=0.002406$, $^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}=2.622222$ (Peiser, 1984)を用いた。実際には、Cr同位体比測定の間、TiおよびVのピークは、観測されなかった。ただし、温度が高くなるにつれ、若干のFeのイオンビームが無視できない場合があったので、この補正は不可欠であった。(質量数56には、同じく温度が高くなるにつれ、CaOに対応すると考えられるピークも見られたので、 ^{57}Fe をモニターし、Feの補正は、 $^{54}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$ で行った。)

表2-4にCr同位体比測定において用いた測定条件の一例を示す。また、本測定における典型的なCrの質量スペクトルを図2-11a)に、ピーク形状を図2-11b)に示す。

2-3-4 Ru同位体分析

<Ru同位体比測定の標準試料>

Ru同位体比測定の標準には、Aldrich製のRu 1000ppm標準試薬 (5%塩酸溶液)を用いた。そのフィラメント上における化学形は、 RuCl_3 (塩化物) と考えられる。

<Ruの化学分離>

本研究では、Ruの化学分離として、(a)蒸留分離法 (例えば、Terada *et al.*, 1972) (b)カラム分離法 (例えば、Qi Lu and Masuda, 1992a) の2種類適用した。大部分の試料については、方法(a)を用いたが、試料溶液を使った時の回収率が必ずしも良くないので、一部の鉄質の試料 (鉄隕石、コンドライト隕石の金属相) では、方法(b)も適用した。それぞれの方法の概要を以下に示す。

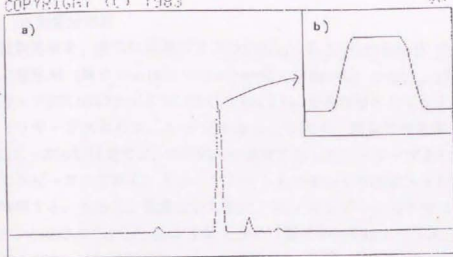
Table 2-4 An example of measuring condition for Cr isotopic analysis.

Peak jumping TYPE Number 40

Ratio	1	50/52	=	.051859
Ratio	2	53/52		
Ratio	3	54/52		

Intrf	1	50/49	=	.969150
Intrf	2	50/51	=	.002406
Intrf	3	54/57	=	2.622222

Channel	Mass	Integration time
z	50.500	
1	49.000	2
2	50.000	4
3	51.000	2
4	52.000	4
5	53.000	4
6	54.000	4
7	57.000	2



Peak shape is not flat because of high scanning speed.

Ax 1.00 V F

Start = 45 Mass
End = 60

Speed = 10%

Fig. 2-11. a) Peak scan showing Cr isotopes on the Faraday cup on VG354.

b) Peak shape of ^{52}Cr on the Faraday cup on VG354.

(a) 蒸留分離法

試料溶液を、直ちに蒸留フラスコ100ml (あるいは300ml) の中に入れ、これに酸化剤 (重クロム酸カリウム2g+強リン酸30g) を加え、蒸留フラスコをトラップ(6N HCl 7.5mlと99.5% C₂H₅OH 7.5mlを吸収液として加える)につなぎ、キャリアガスとして、Arガスをゆっくり流す。蒸留装置を図2-12に示す。150℃~200℃程度で2~3時間Ruの蒸留を行った。トラップされた蒸留物をテフロンビーカーに移し、ホットプレート上でゆっくり乾固させた後、0.5N HClで溶解する。さらに、質量分析の際に、Ruイオンピークの干渉になりうる分子イオンCaSiO₃⁺, CaPO₃⁺, SrO⁺を除くため、陽イオン交換カラム(Biorad 50W×8, 200-400mesh)に2回通し、Ca, Srを除いた (Poths *et al.*, 1987; Hidaka *et al.*, 1991)。このRuの化学分離の概略を図2-13a)に示す。この操作におけるRuのブランクは、¹⁰⁴Ruの濃縮したスパイクを使って同位体希釈法により測定したところ3ng程度であった。

(b) カラム分離法

試料溶液を乾固寸前まで濃縮後、0.01mol/l HCl-1mol/l HF 溶液にする。

その後、陰イオン交換法(Biorad AG1×8, 100-200 mesh)を用いて次の手順でRuを分離した。

- 1) 0.01mol/l HCl-1mol/l HFでFe, Ni, Crを溶離して除く
- 2) 6mol/l HClでZrを溶離して除く
- 3) 1mol/l HClでMoを溶離して除く
- 4) 7mol/l HNO₃でRuを溶離する

この溶離液は、方法(a)の場合と同様に0.5N HClで溶解後、陽イオン交換カラム (Biorad50W×8, 200-400mesh)に2回通した。このRuの化学分離の概略を図2-13b)に示す。

<Ruの質量分析法の検討>

Ruのイオンビームは、非常に微弱なため、主として標準試薬を使って、そのイオン電流強度を上げる工夫について、塗布の過程でいくつか検討を行った。

具体的には、以下の4種の方法を試みた。

- 1) リン酸-シリカゲルを試料とともに塗布する方法 (リン酸-シリカゲル法)
- 2) ホウ酸-シリカゲルを試料とともに塗布する方法 (ホウ酸-シリカゲル法)
- 3) レニウム粉末をシロ糖溶液に懸濁させた液を試料とともに塗布する方法
- 4) 試料をイオン交換樹脂の粒子に吸着させる方法

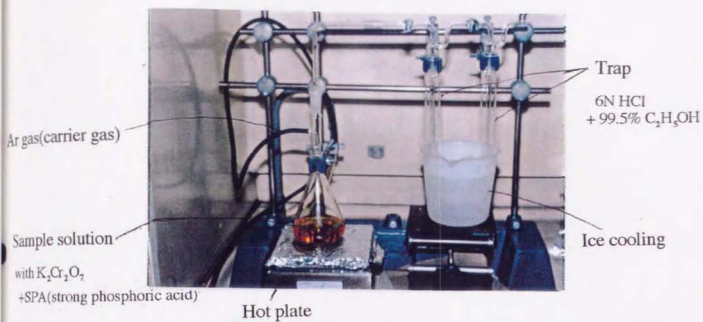


Fig. 2-12. The distillation apparatus for Ru separation.

a) Distillation Method

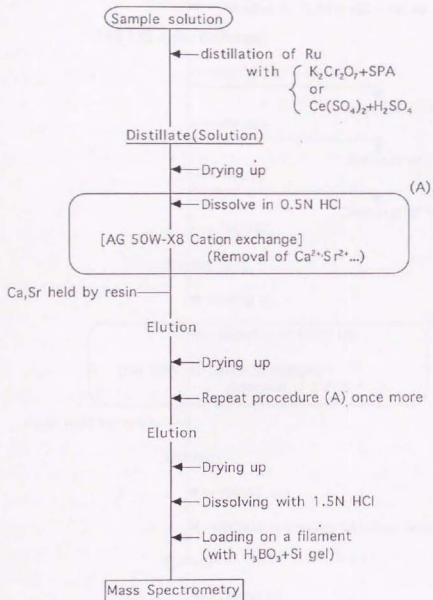


Fig. 2-12. Chemical scheme for extraction and purification of Ru.
(a) Distillation method.)

b) Column separation method

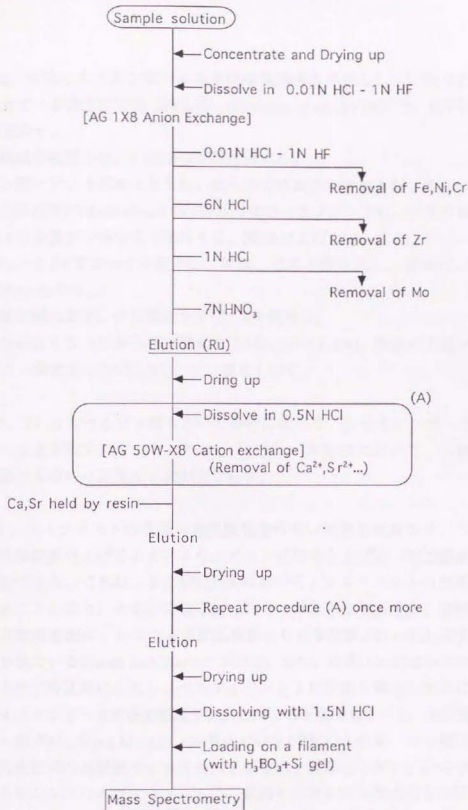


Fig. 2-12. (continued) (b) Column separation method.)

1) は、安定したイオンビームを長時間保持する手法として、従来からよく使用されている塗布の方法(例えば、Schramm *et al.*, 1970)で、以下に一般的な手順を示す。

- ・溶離液を乾固させ、1.5N HClで再溶解する。
- ・リン酸-シリカゲルとともに、あらかじめ真空中で焼きだし(5A, ~30min.)を行った高純度のzone-refined Re (99.995%)フィラメント上に、マイクロピベットを使って少量ずつゆっくり塗布する。(電流は上げない。)
- ・0.7A~0.8Aでゆっくり乾かし、乾燥、塗布を繰り返し、最後に、0.9A~1.0Aでheat upする。
- ・溶融状態のまま、少し電流を下げ、5分間待つ。
- ・水分がなくなってから再び電流を上げ(1.5A~1.6A)、最後に白煙が出るまでさらに一瞬電流を上げ(1.8A)、リン酸をとばす。

2) は、1) におけるリン酸を用いた場合に比べて、分子イオンピークの妨害が小さいことが知られており(Pothes, 1981)、本研究において、Cr同位体比測定の際にも用いた方法(2-3-3参照)である。

3) は、フィラメントの表面に電気陰性度の高い元素を吸着させ、フィラメントの仕事関数を上げることにより、イオン化効率を上げる(検出感度を上げる)方法である。これは、2-3-2の(1)式において、フィラメントの仕事関数 ϕ を上げることにより、イオン化効率 n^+/n^* を上げるのに相当する。実際、レニウム-炭素混合物は、レニウム多結晶表面より仕事関数が0.4eV上昇することが報告されている(Smith and Carter, 1981)。また、川島(1992)はレニウム粉末を焼結させて多孔質にしたレニウムフィラメントに炭素を載せる方法により約1桁、Moイオンビームの検出感度が向上したことを報告している。本研究では、レニウム粉末は、Rare Metallic Co.製の4N(99.99%)のものを、ショ糖は、関東化学株式会社製の高純度サッカロースを蒸留水に溶解して用い、レニウム粉末を焼結させたレニウムフィラメントに、試料と同時にショ糖溶液を塗布する方法を用いた。

4) のイオン交換樹脂の粒子に試料を吸着させる方法(例えば、Anderson and Walker, 1980; Smith *et al.*, 1980)は、フィラメント上のイオン化領域を狭くして(イオン化領域が狭いほど、それだけ質量分析部に入るイオンの焦点が良く

合う)、強いイオン電流を得るのに有効であると考えられる。ここでは、Biorad AG 1-X10(50-100mesh, Cl形)や1-X2(100-200mesh, Cl形)などの陰イオン交換樹脂を用いて検討を行った。

今回のRuの質量分析法の検討は、主として標準試薬を用いて行ったが、リン酸の代わりにホウ酸をシリカゲルとともにactivatorとして使う方法は、RuのMass領域における分子イオンピークの干渉を減らすうえで、効果的であった(ビームの強度は、ほぼ同程度であった)。このため、実際の隕石試料の測定においても主としてこの方法を用いた。また、上記の3)の方法(レニウム粉末を焼結させて多孔質にしたレニウムフィラメントに試料溶液といっしょにシヨ糖溶液を載せる方法)についても、概してイオンビームの保持時間が長いという結果は得られているが、実際の隕石試料では、大きな効果は得られなかった。上記の4)の方法については、明瞭な効果は見られていない。Ru同位体比測定の実際については、以下の項で述べる。

<質量分析>

本研究においては、表面電離型質量分析計(VG354)を使用した。フィラメントの入ったBead Assembly(フィラメント取り付け台)を、質量分析計のイオン源に取り付け、徐々にフィラメント電流を上げて行く。Ru⁺は、~2.5A付近から始めるが、測定の際、問題となる分子イオンを除くため、~1000℃で一晩プレヒートを行った。(数時間程度のプレヒートより、一晩中プレヒートした方が、分子イオンの妨害を減らす上で有効であった。)測定の基本的な手順は、Crの場合と同様である。ベースラインはmass104.5にとった。温度を上げるにつれ、分子イオンなどの不純物イオンが減り、Ruのイオンビームが得られるようになる。さらに電流を上げ、3.5A付近で、Ruの同位体比測定を行った。得られるイオンビームが非常に微弱なため、測定は、感度の良いイオン計数装置を備えたデリレー検出器により行った。

測定の際、Ruの質量領域に同重体による干渉のありうるMo、Pdの2元素は、それぞれ⁹⁷Mo、¹⁰⁶Pdをモニターした。実際には、測定の間、Pdのピークは、全く見られなかった。ただし、温度が高くなるにつれ、レニウムフィラメントに不純物として含まれるMoから出るイオンビームが無視できなくなったので、Moの同重体による干渉の補正を行った。補正值としては、QiLu and Masuda(1992b)の測定値; ⁹⁶Mo/⁹⁷Mo=1.7424, ⁹⁸Mo/⁹⁷Mo=2.5320, ¹⁰⁰Mo/⁹⁷Mo=1.0131を用いた。

表2-5にRu同位体比測定において用いた測定条件の一例を示す。また、本測定における典型的なRuの質量スペクトルをを図2-14a)に、ピーク形状を図2-14b)に示す。

例えば、Canyon Diabloの酸溶融成分においても、20回程度行った測定のうち、比較的安定したビーム (^{102}Ru のイオン電流として、 $3.0 \times 10^{-15}\text{A}$ 以上) が2~3時間以上保持されたのは、後の表3-11に示す4例にすぎなかった(最も長いものでも6時間程度であった。)

典型的な測定状況は以下に示すとおりである。温度を上げるにつれ、分子イオンなどの不純物イオンが減り、フィラメント電流が3.0A付近ではほぼ完全に消える。3.5A付近(この時 ^{102}Ru のイオン電流として、 $3.0 \times 10^{-15}\text{A}$)では、Moの同重体による干渉は、15~20%程度であったが、さらに4.0A近く(この時 ^{102}Ru のイオン電流として、 $3.0 \times 10^{-14}\text{A}$)になると、この干渉は、20%強となり、その後、測定の後期でさらに温度が上がると30~40%まで上がる。

数時間程度のプレヒートより、一晩中プレヒートした方が、分子イオンの妨害を減らす上で有効であった。とはいえ、測定中に、質量数100および104にかかる分子イオンを完全になくすのは容易でなく、これがほとんど消失するまで温度を上げれば、Ruのビームが減衰するうえ、今度はMoの干渉も大きくなるという問題は避けられず、このため安定したビームを長時間得るのは非常に困難であった。ただし、分子イオンの妨害に比べて、Moイオンの干渉の場合には、その影響を比較的容易に補正できるので、分子イオンをほぼ完全に抑えることを優先して3.5A~4.0Aで測定を行った。

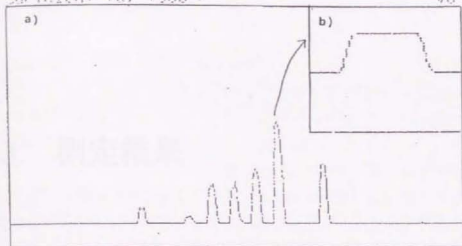
Table 2-5 An example of measuring condition for Ru isotopic analysis.

Peak jumping TYPE Number 38

Ratio	1	96/102	
Ratio	2	98/102	
Ratio	3	99/102	= .404200
Ratio	4	100/102	
Ratio	5	101/102	
Ratio	6	104/102	

Intrf	1	96/97	= 1.742960
Intrf	2	98/97	= 2.531970
Intrf	3	100/97	= 1.013120

Channel	Mass	Integration time
2	104.500	
1	95.900	.4
2	96.900	.4
3	97.900	.4
4	98.900	.4
5	99.900	.4
6	100.900	.4
7	101.900	.4
8	103.900	.4



Peak shape is not flat because of high scanning speed.

Rx 0.00 V D

Start = 90 Mass
End = 110

Speed = 10%

Fig. 2-14. a) Peak scan showing Ru isotopes on the Daly detector on VG354.

b) Peak shape of ^{102}Ru on the Daly detector on VG354.

3. 測定結果

3-1 隕石の酸不溶残渣の元素分析

3-1-1 コンドライト隕石の酸不溶残渣

各コンドライト隕石の酸不溶残渣の代表的なSEM像および同一視野における特性X線分析(EDS)スペクトルを図3-1 a)~e)に示す。また、Allende: cr-1については、XMAの面分析による特性X線像を図3-2に示す。

次に、各種コンドライト隕石の酸不溶残渣の中性子放射化分析(INAA)による化学組成の定量結果を表3-1に示す。各元素の誤差は、試料および標準試料の測定誤差の重ね合わせであるが、これは、 γ 線ピークカウント数の統計誤差に起因するものである。表3-1の結果を太陽系存在度の代表値としてのCIコンドライト隕石に対する濃縮度の形でグラフにしたのが図3-3~7 (図3-3: Allende; 図3-4: Murchison; 図3-5: Qingzhen; 図3-6: La Criolla; 図3-7: Nuevo Mercurio)である。(ただし、表2-2からわかるように、これらの残渣には、有機物が、20~80%含まれており、実質的な濃縮度は、これより大きい。)

1) 中程度の揮発性親鉄元素(moderately volatile siderophiles)の分析結果

コンドライト隕石の酸不溶残渣における中程度の揮発性親鉄元素の存在度パターン(図3-3~7の中段)を見ると、CrおよびAuが、いずれも大きく濃縮している(Qingzhen隕石ではCrはほとんど濃縮していない)。特に、Crは隕石の種類によって、その濃縮度に大きな開きがある特徴を持つ。Crについては、同位体分析との関連もあり、後の考察で中心的に述べる。

2) 難揮発性親鉄元素(refractory siderophiles)の分析結果

Allende隕石の酸不溶残渣には、難揮発性親鉄元素(高温凝縮金属元素)は総じて濃縮しているが、より強い酸で酸処理した残渣(ar-4>ar-2>ar-1)ほど、その濃縮率は大きい傾向がある。AllendeおよびMurchisonについては、後の同位体分析(いくつかの異なる相を取り出し、それぞれの同位体比測定を行う)との関連で、一部、弱酸である酢酸で処理したが、この時の残渣(br-2)は、bulkとそれほど変わらない濃縮率を示した。(逆に言えば、このような弱酸で処理した残渣は、一般に酸不溶残渣とは言わず、以下の議論では酸不溶残渣には含めない。)

一方、Murchison隕石の酸不溶残渣(ar-1, ar-2)においても、難揮発性親鉄元素は、濃縮しているが、Allendeの場合と異なり、Ir, Os, Ruにおいて、より強い酸で酸処理した残渣(ar-2>ar-1)ほど、むしろその濃縮度は小さい。さらに、そ

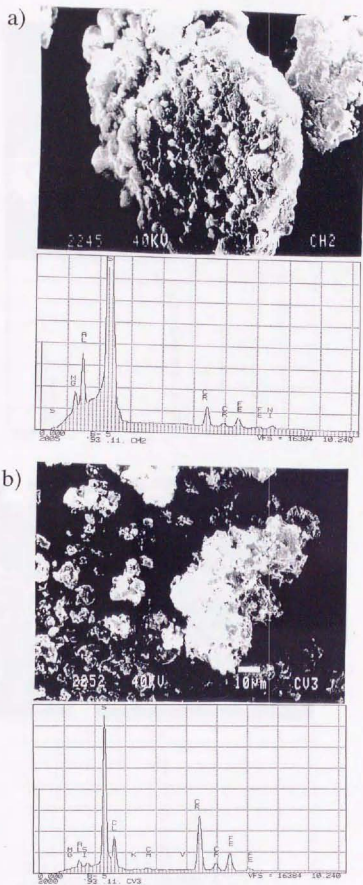


Fig. 3-1. Representative SEM pictures with EDS spectra of the aliquots of acid (HCl/HF) residues. (a) Allende(CV3), b) Murchison(CM2)

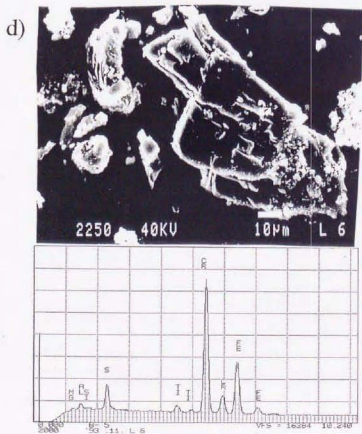
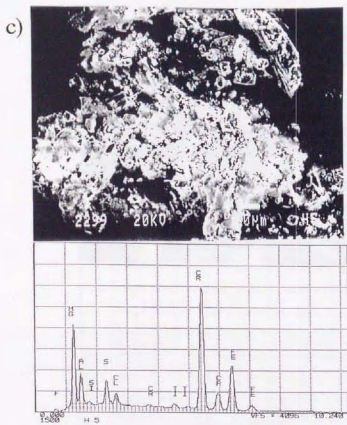


Fig. 3-1. (continued) (c) Nuevo Mercurio(H5), d) La Criolla(L6)

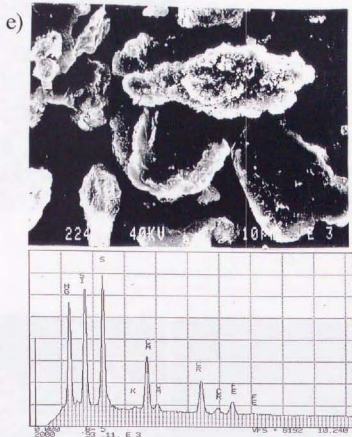
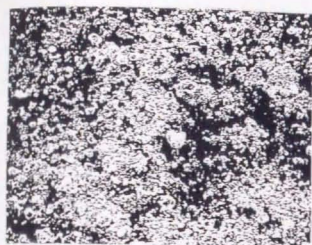
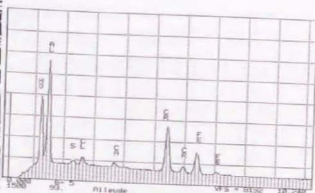


Fig. 3-1. (continued) (e) Qingzhen(EH3)

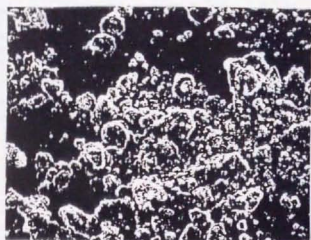


SEM像

100 μ m

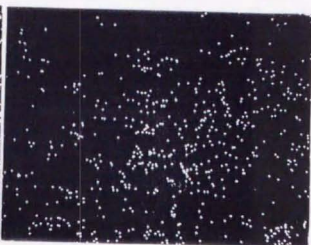


EDS

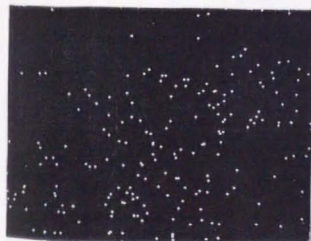


SEM像

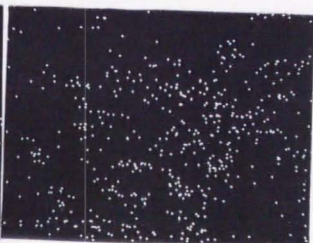
400 μ m



Mgの面分析



Crの面分析



Alの面分析

Fig. 3-2. Representative SEM pictures with EDS spectra and X-ray scanning pictures of the aliquots of acid residues from Allende cr-1.

Table 3-1 Elemental concentrations of acid residues from some meteorites measured by INAA.

	Allende (CV3)					Bulk ^a
	CH ₃ COOH res.	HCl/HF res.	HCl/HF res.	HCl/HF-HNO ₃	HCl/HF	
			-HNO ₃ res.	-HClO ₂ res.	-HCl/HNO ₃ res.	
Al(%)	2.24 ± 0.01	7.83 ± 0.04	1.64 ± 0.01	1.53 ± 0.01	8.65 ± 0.03	1.76
Mg(%)	7.52 ± 0.29	11.4 ± 0.6	1.20 ± 0.24	1.82 ± 0.39	14.0 ± 0.6	14.8
Cu(%)	0.811 ± 0.111	0.831 ± 0.141	-	-	0.914 ± 0.203	1.88
Mn(ppm)	463 ± 18	243 ± 58	124 ± 12	141 ± 20	195 ± 33	1450
Ti(ppm)	925 ± 226	396 ± 263	350 ± 188	692 ± 353	1130 ± 360	900
V(ppm)	130 ± 4	145 ± 6	337 ± 9	545 ± 15	215 ± 9	99
Fe(%)	8.84 ± 0.63	0.769 ± 0.022	1.42 ± 0.42	2.85 ± 0.80	1.64 ± 0.10	23.7
Ni(ppm)	3660 ± 290	347 ± 259	467 ± 221	119 ± 47	192 ± 48	13300
Co(ppm)	182 ± 13	353 ± 22	160 ± 9	668 ± 22	63.4 ± 2.4	662
Ga(ppm)	5.13 ± 2.00	-	-	-	-	6.0
As(ppm)	-	-	8.95 ± 2.38	8.65 ± 3.65	0.520 ± 0.208	1.55
Au(ppb)	138 ± 10	2550 ± 40	1310 ± 20	4480 ± 40	2790 ± 50	145
Cr(%)	0.410 ± 0.007	2.28 ± 0.04	4.53 ± 0.08	6.20 ± 0.11	2.60 ± 0.01	0.363
Sr(ppb)	65.7 ± 7.1	1880 ± 140	3160 ± 240	5380 ± 410	42.4 ± 24.3	83
Zr(ppm)	0.955 ± 0.058	11.4 ± 0.2	21.1 ± 0.3	37.7 ± 0.6	12.3 ± 0.7	0.785
Os(ppm)	1.17 ± 0.36	22.5 ± 4.5	17.9 ± 3.7	35.4 ± 7.2	8.51 ± 1.83	0.828
Ru(ppm)	2.32 ± 1.68	19.1 ± 9.9	20.9 ± 10.8	26.0 ± 13.4	12.2 ± 4.8	1.15
W(ppm)	0.856 ± 0.300	1.88 ± 0.66	3.97 ± 1.38	9.27 ± 3.24	0.385 ± 0.115	0.150
Re(ppb)	-	219 ± 115	325 ± 164	363 ± 219	948 ± 161	64.2

^a Allende bulk data are taken from Kallemeyn and Wasson (1981) except Ti, W, and Re.

Ti and W are from Clarke et al. (1970) and Re are from Ebihara et al. (1982).

Table 3-1 (continued)

	Murchison (CM2)					
	CH ₃ COOH res.		HCl/HF res.		HCl/Hf -HNO ₃ res.	Bulk ^a
Al(%)	0.413 ± 0.003		0.958 ± 0.007		1.13 ± 0.01	1.27
Mg(%)	10.1 ± 0.3		0.943 ± 0.185		2.15 ± 0.21	12.6
Ca(%)	0.435 ± 0.060		-		-	1.4
Mn(ppm)	840 ± 26		780 ± 26		921 ± 32	1760
Ti(ppm)	709 ± 141		161 ± 159		348 ± 169	
V(ppm)	73.6 ± 2.4		118 ± 4		125 ± 4	8.0
Fe(%)	10.4 ± 0.6		0.694 ± 0.025		3.50 ± 0.04	20.9
Ni(ppm)	6670 ± 340		2400 ± 20		1910 ± 20	12000
Co(ppm)	339 ± 18		1060 ± 20		347 ± 4	586
Ga(ppm)	7.86 ± 2.90		5.87 ± 2.25		5.55 ± 1.96	8.0
Au(ppm)	-		1.24 ± 0.87		3.73 ± 1.69	1.81
Au(ppb)	120 ± 8		2740 ± 50		701 ± 13	158
C ₁ (%)	0.240 ± 0.005		1.14 ± 0.01		1.75 ± 0.01	0.309
Si(ppb)	124 ± 10		696 ± 57		450 ± 37	125
Li(ppm)	0.454 ± 0.027		6.52 ± 0.08		4.32 ± 0.05	0.632
Os(ppm)	0.783 ± 0.246		9.16 ± 1.93		5.23 ± 1.23	0.680
Ru(ppm)	2.99 ± 1.95		13.1 ± 6.9		4.91 ± 2.77	1.00
W(ppm)	0.0798 ± 0.0415		0.811 ± 0.290		1.36 ± 0.48	
Re(ppb)	-		-		99.6 ± 66.2	

^a) Murchison bulk data are taken from Kallemeijn and Wasson (1981).

Table 3-1 (continued)

	La Criolla (L6)		Nuevo Mercurio (H5)		Qingzhen(EH3)	
	HCl/HF res.	Bulk ^{a)}	HCl/HF-HCl/HNO ₃ res.	HCl/HF res.	Bulk ^{a)}	
Al(%)	2.76 ± 0.03	1.36 ± 0.01	4.14 ± 0.02	0.673 ± 0.008	0.78	
Mg(%)	2.75 ± 0.43	14.0 ± 0.4	6.92 ± 0.63	7.92 ± 0.34	10.7	
Ca(%)	-	1.18 ± 0.12	-	1.69 ± 0.21	0.78	
Mn(ppm)	3610 ± 90	2470 ± 60	2030 ± 50	673 ± 30	2160	
Ti(ppm)	15100 ± 1300	643 ± 181	8290 ± 770	13 ± 203		
V(ppm)	4450 ± 110	88.5 ± 3.1	3550 ± 110	28.2 ± 2.3	51.8	
Fe(%)	18.8 ± 0.1	14.3 ± 0.1	4.24 ± 0.14	0.800 ± 0.045	31.5	
Ni(ppm)	4240 ± 30	4890 ± 50	-	216 ± 7	20200	
Co(ppm)	266 ± 2	282 ± 2	159 ± 33	98.2 ± 2.7	970	
Ga(ppm)	76.3 ± 12.6	6.07 ± 2.59	-	-	16.4	
As(ppm)	9.81 ± 3.73	0.704 ± 0.455	-	1.40 ± 1.38	3.65	
Au(ppb)	3740 ± 60	48.9 ± 5.2	5780 ± 60	1590 ± 30	355	
Cr(%)	35.6 ± 0.2	0.358 ± 0.006	4.03 ± 0.03	0.409 ± 0.010	0.310	
Sr(ppb)	2490 ± 200	36.9 ± 5.9	-	643 ± 53	190	
Zr(ppm)	25.1 ± 0.3	0.293 ± 0.007	24.4 ± 0.8	4.88 ± 0.06	0.668	
Nb(ppm)	24.8 ± 5.5	0.349 ± 0.165	23.3 ± 6.7	7.99 ± 1.71	0.770	
Hf(ppm)	42.2 ± 21.4	0.633 ± 0.383	22.7 ± 13.8	12.1 ± 6.2	0.920	
W(ppm)	0.171 ± 0.070	-	1.40 ± 0.59	2.38 ± 0.84		
Pb(ppb)	430 ± 197	33.5 ± 31.1	360 ± 147	-		

^{a)} La Criolla bulk data are from this study.

Qingzhen bulk data are taken from Kallemeyn and Wasson (1986).

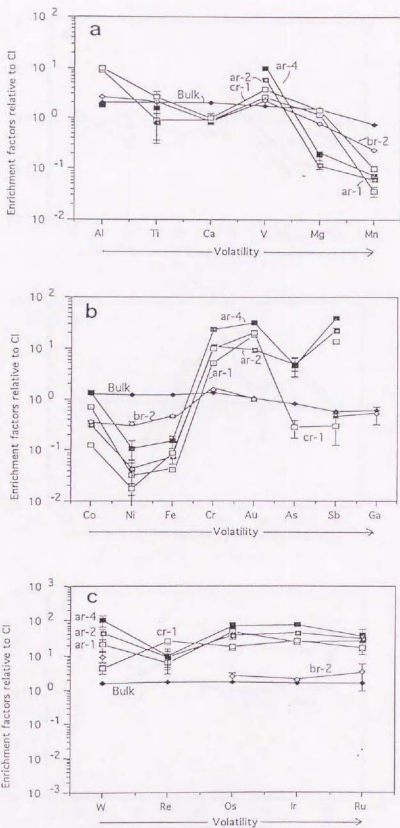


Fig. 3-3. Enrichment factors of Allende(CV3) acid residues relative to CI (a) lithophiles, b) moderately volatile elements, c) refractory siderophiles)

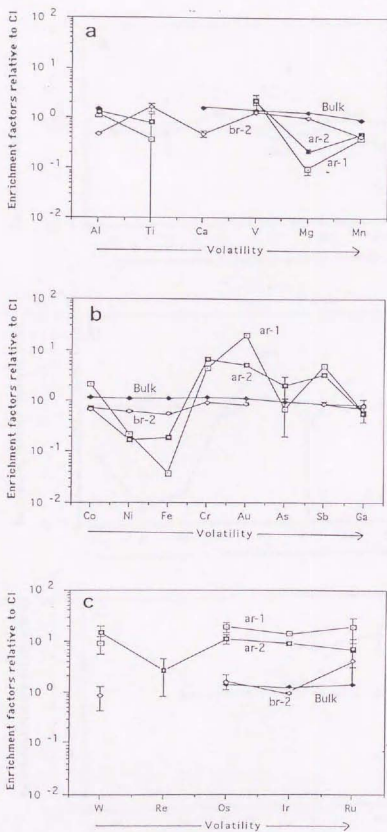


Fig. 3-4. Enrichment factors of Murchison(CM2) acid residues relative to CI (a) lithophiles, b) moderately volatile elements, c) refractory siderophiles)

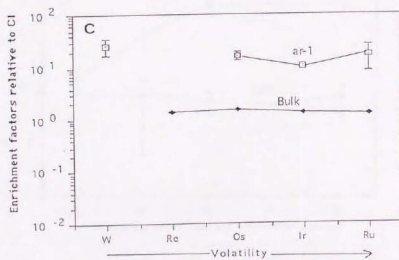
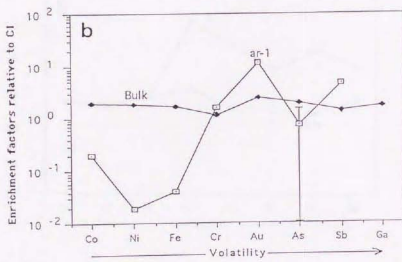
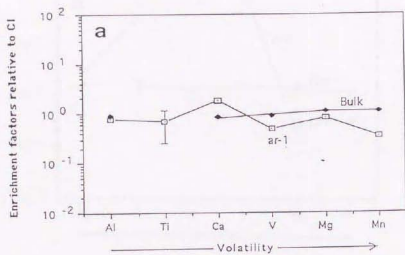


Fig. 3-5. Enrichment factors of La Criolla(L6) acid residues relative to CI
 (a) lithophiles, b) moderately volatile elements, c) refractory siderophiles)

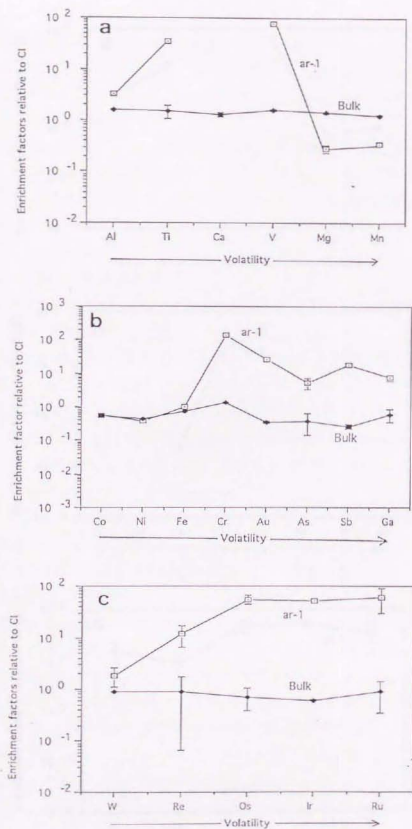


Fig. 3-6. Enrichment factors of Nuevo Mercurio(H5) acid residues relative to Cl (a) lithophiles, b) moderately volatile elements, c) refractory siderophiles)

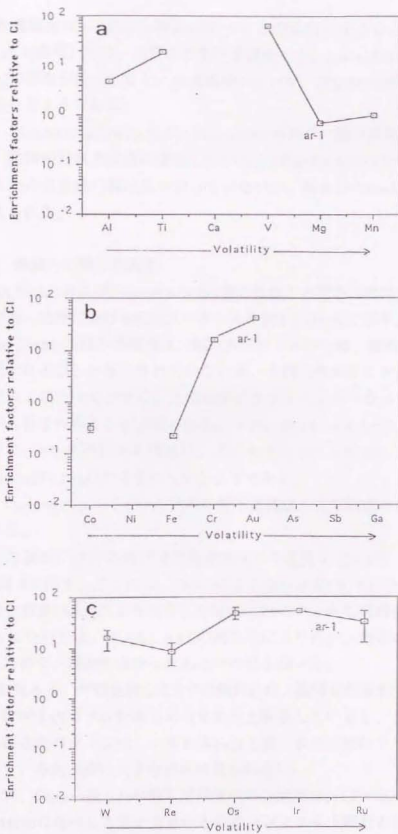


Fig. 3-7. Enrichment factors of Qingzhen(EH3) acid residues relative to CI
 (a) lithophiles, b) moderately volatile elements, c) refractory siderophiles)

れぞれの濃縮度は、Allen de隕石に比べると全般的に小さい。SEM-EDS分析(図3-1a, b)参照)では、両隕石の酸不溶残渣とも、spinel($MgAl_2O_4$)、chromite($FeCr_2O_4$)の存在が伺えるなど、共通部分が多いが、白金族元素の存在度パターンは、異なるようである。

また、Qingzhen, La Criolla, Nuevo Mercurioの各隕石の酸不溶残渣においても、総じて、難揮発性親鉄元素は濃縮している。SEM-XMA分析では、酸不溶残渣中に明らかな白金族の塊は見つかっていないが、何らかのhost phaseを持つことも考えられる。

3-1-2 鉄隕石の酸不溶残渣

Canyon DiabloおよびSikhote Alinの2種の鉄隕石の酸不溶残渣の代表的なSEM像および同一視野におけるEDSスペクトルを図3-8 a)~b)に示す。

Canyon Diabloの酸不溶残渣は、EDSスペクトルからは、酸処理の際のHClによるとと思われるClしか検出されていないが、有機元素分析における炭素濃度やX線回折およびTEM分析から、大部分がグラファイトからなっている他、ダイヤモンドも含まれることが示唆される。一方、Sikhote Allinについては、先述したように、HCl処理による残渣は、ごくわずかであったが、この試料中にはSchreibersite($(Fe, Ni)_3P$)が含まれているようである。

次に、Canyon Diabloの2つの試料の酸不溶残渣の化学組成の結果について簡単にふれる。

これらの試料における難揮発性親鉄元素の存在度を表3-2に、Clに対する濃縮度を図3-9に示す。ここには、INAAによる定量結果(W, Re, Os, Ir, Ru)の他、原子吸光分析法(AAS)により測定したMo, Ru, Ptのデータも同時にプロットしてある。Ruについては、INAAとAASの両方法により行い、両者は、誤差の範囲で一致したので、精度の良かったAASでの値を用いた。

図3-9を見ると、今回処理した2つの試料には、難揮発性親鉄元素も、bulkほどでないにせよClレベルかあるいはそれ以上存在しているし、また難揮発性親鉄元素の存在度パターンは、いずれもbulkと良く似た比較的フラットな傾向を示しており、各元素間の大きな分別は見られない。

また一方、Canyon Diabloの酸不溶残渣中のCr濃度は、 12.4 ± 3.9 ppmであり、bulkの7.4 ppmに比べると若干大きいもののコンドライト隕石とは対照的に非常にdepleteしている。

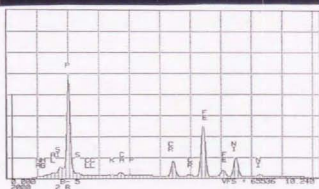
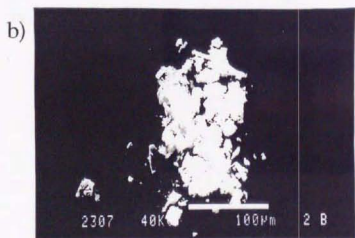
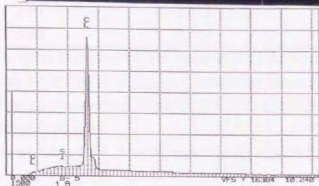


Fig. 3-8. Representative SEM pictures with EDS spectra of the aliquots of acid residues of iron meteorites (a) Canyon Diablo, b) Sikhote Alin) .

Table 3-2 Elemental concentrations of Canyon Diablo acid residues for refractory siderophiles.

	Sample (1)		Sample (2)		Bulk*)
	ar-1		ar-1		
W(ppm)	1.91	± 0.47	0.501	± 0.142	1.45
Re(ppb)	230	± 19	47.1	± 7.9	198
Os(ppm)	1.66	± 0.37	0.534	± 0.168	2.20
Ir(ppm)	1.10	± 0.01	0.261	± 0.028	2.18
Mo(ppm)	<i>2.15</i>		<i>0.836</i>		7.5
Ru(ppm)	<i>1.97</i>		<i>0.731</i>		6.15
Pt(ppm)	<i>1.85</i>		<i>0.516</i>		8.0

Elemental concentrations in italics (Mo, Ru, Pt) are determined by AAS and errors are estimated to be within 10% except those of Ru in sample(2) ar-1 which are about 20%. Ru contents in Canyon Diablo acid residues are also determined 1.79 ± 0.72 and 1.06 ± 0.73 ppm by INAA which are consistent with the data obtained by AAS.

*) Canyon Diablo bulk data are taken from Pernicka and Wasson (1987) for Ir, Os, Ru, Re and from Vdovykin (1973) for W, Mo, Pt.

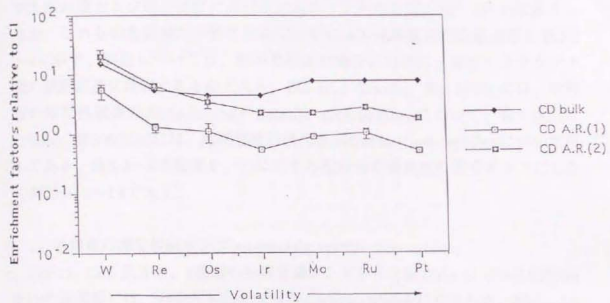


Fig. 3-9. Enrichment factors for refractory siderophiles of Canyon Diablo acid residues relative to Cl

3-2 隕石の金属相の元素分析

2種類の平衡普通コンドライト隕石[La Criolla (L6)/Jilin (H5)]の金属相の代表的なSEM像および同一視野におけるEDSスペクトルを図3-10 a)~b)に示す。また、これらの金属相の中性子放射化分析による化学組成の定量結果を表3-3~6に示す。誤差については、酸不溶残渣の場合と同様に γ 線ビーグカウント数の統計誤差に起因するものである。表3-3(La Criolla), 表3-4(Jilin)には、中程度の揮発性親鉄元素(moderately volatile siderophiles)について、表3-5(La Criolla), 表3-6(Jilin)には、難揮発性親鉄元素(refractory siderophiles)について示してある。表3-3~6の結果を、CIに対する相対的な濃度比の形でグラフにしたのが図3-11~14である。

1) 中程度の揮発性親鉄元素(moderately volatile siderophiles)

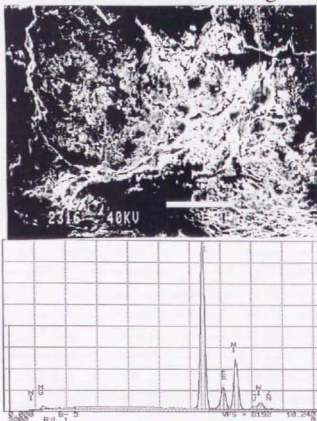
図3-11, 12を見ると、2種類の平衡普通コンドライト隕石[La Criolla (L6)/Jilin (H5)]の金属相には、いずれもCrの大きなdepletionが顕著に見られる。特に、La Criollaにおいては、Crの検出されなかったものが半数ほど見られたうえ、検出されたものでも、そのdepletionの程度(0.01-0.3/CI)は、Jilin(大部分0.1-1)に比べてさらに大きい。しかし、これは、一般的な鉄隕石(例えば、Canyon Diabloでは、0.0028/CI)ほどはdepleteしていない。

2) 難揮発性親鉄元素

今回分析した両隕石の金属相試料では、一部のLa Criolla試料でWが20~50倍濃縮していた(図3-13参照)が、難揮発性親鉄元素は、おおむねCIに比べて3~10倍程度の濃縮率で大きな濃縮は見られなかった。また、一部のWの濃縮以外では、その存在度パターンは、比較的フラットな傾向を示しており、各元素間の大きな分別は見られていない。

LaCriolla #7 2.2843mg

a)



LaCriolla #10 1.0703mg

b)

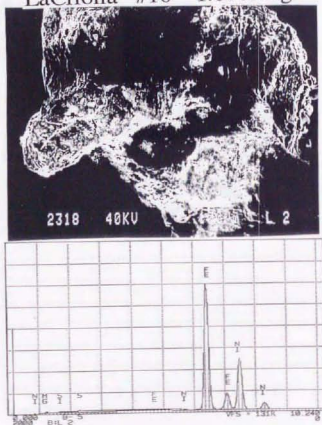


Fig. 3-10. Representative SEM pictures with EDS spectra of the metal particles.
(a) La Criolla(L6) # 7, b) La Criolla(L6) # 10)

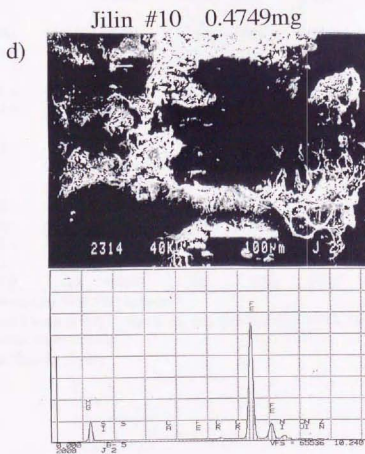
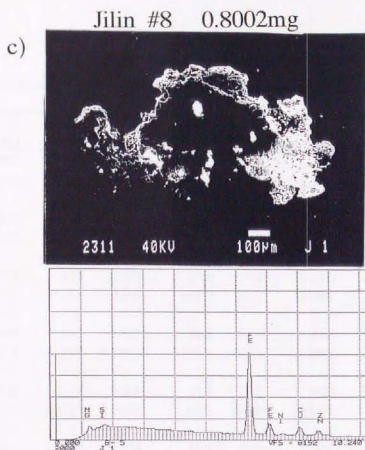


Fig. 3-10. (continued) (c) Jilin(H5) # 8, d) Jilin(H5) # 10)

Table 3-3 Elemental concentrations of some metal phases from La Criolla (L6) for moderately volatile siderophiles.

La Criolla (L6) ¹⁾	Fe(%)	Ni(%)	Co(%)	Ga(ppm)	As(ppm)	Au(ppm)	Cr(ppm)	Sb(ppb)
#1: 23.726mg	90.9 ±1.0	9.80 ±0.20	0.504 ±0.003	20.6 ±1.5	12.4 ±0.2	1.81 ±0.01	-	141 ±11
#2: 5.8844mg	85.7 ±1.0	8.21 ±0.19	0.496 ±0.003	20.5 ±1.4	12.5 ±0.2	1.50 ±0.01	689 ±33	346 ±24
#3: 5.4294mg	92.2 ±1.0	9.13 ±0.21	0.519 ±0.003	21.8 ±1.7	13.2 ±0.2	1.69 ±0.01	629 ±30	530 ±34
#4: 4.7231mg	88.9 ±1.1	7.43 ±0.19	0.497 ±0.003	14.6 ±1.6	12.0 ±0.2	1.51 ±0.01	-	227 ±17
#5: 4.5844mg	94.8 ±1.1	5.12 ±0.15	0.568 ±0.003	12.4 ±1.7	12.5 ±0.2	1.27 ±0.01	-	353 ±21
#6: 3.2237mg	89.4 ±1.2	4.07 ±0.14	0.566 ±0.003	11.9 ±1.5	12.1 ±0.3	1.30 ±0.01	238 ±28	351 ±23
#8 : 2.1160mg	80.1 ±1.8	11.0 ±0.4	0.688 ±0.009	23.4 ±5.3	13.9 ±0.4	2.71 ±0.03	42.7 ±24.4	360 ±22
#9 : 1.7145mg	88.6 ±1.9	13.7 ±0.5	0.734 ±0.010	12.7 ±4.3	15.9 ±0.5	3.13 ±0.04	-	296 ±17
#11 : 0.8150mg	84.1 ±1.9	15.4 ±0.6	0.511 ±0.008	22.9 ±6.2	16.1 ±0.6	2.83 ±0.05	-	406 ±27
#12 : 0.1613mg	78.1 ±3.4	3.93 ±0.48	0.846 ±0.017	24 ±10.8	13.2 ±4.8	1.52 ±0.10	105 ±77	386 ±23
Canyon Diablo ²⁾	92.3	6.91	0.49	80	13.0	1.33	7.4	3230
Allende (bulk) ²⁾	23.7	1.33	0.0662	6.0	1.55	0.145	3630	83
CP ³⁾	19.0	1.10	0.0502	10.0	1.86	0.140	2660	142

¹⁾ Samples #7 and #10 are used for SEM-EDS analysis.

²⁾ Taken from Pernicka and Wasson (1987) for Ni and Au, and from Vdovykin (1973) for other elements.

³⁾ Taken from Kallemeyn and Wasson (1981).

⁴⁾ Taken from Anders and Grevesse (1989).

Table 3-4 Elemental concentrations of some metal phases from Jilin (H5) for moderately volatile siderophiles.

Jilin (H5) ¹⁾	Fe(%)	Ni(%)	Co(%)	Ga(ppm)	As(ppm)	Au(ppm)	Cr(ppm)	Sb(ppb)
#1: 4.2854mg	84.4 ±0.8	3.73 ±0.08	0.305 ±0.002	9.18 ±1.48	7.47 ±0.14	0.803 ±0.008	1440 ±40	76 ±12
#2: 2.4326mg	95.4 ±1.0	4.25 ±0.12	0.342 ±0.002	8.89 ±1.55	7.86 ±0.16	0.899 ±0.010	-	313 ±24
#3: 1.7113mg	86.5 ±1.0	3.58 ±0.08	0.311 ±0.002	11.40 ±2.70	7.49 ±0.18	0.820 ±0.013	890 ±37	165 ±20
#4: 1.3752mg	79.5 ±1.1	3.81 ±0.11	0.284 ±0.002	5.02 ±2.21	6.68 ±0.20	0.745 ±0.013	708 ±43	103 ±17
#5: 1.2892mg	84.3 ±1.2	3.99 ±0.14	0.307 ±0.002	6.52 ±2.47	7.56 ±0.20	0.812 ±0.013	471 ±43	114 ±19
#6: 1.1495mg	80.5 ±1.2	3.60 ±0.13	0.281 ±0.002	8.98 ±4.82	7.40 ±0.27	0.756 ±0.012	2270 ±70	123 ±22
#7: 0.8259mg	77.5 ±1.9	3.57 ±0.18	0.411 ±0.006	17.50 ±5.10	7.92 ±0.52	1.130 ±0.030	2470 ±120	112 ±19
#9: 0.5684mg	74.1 ±2.0	4.38 ±0.23	0.438 ±0.007	14.90 ±5.00	7.25 ±0.69	1.210 ±0.040	1440 ±130	154 ±21
Canyon Diablo ²⁾	92.3	6.91	0.49	80.0	13.0	1.33	7.4	3230
Allende (bulk) ²⁾	23.7	1.33	0.0662	6.0	1.55	0.145	3630	83
C ³⁾	19.0	1.10	0.0502	10.0	1.86	0.140	2660	142

¹⁾ Samples #8 and #10 are used for SEM-EDS analysis.

²⁾ Taken from Pernica and Wasson (1987) for Ni and Au, and from Vdovykin (1973) for other elements.

³⁾ Taken from Kallemeyn and Wasson (1981).

⁴⁾ Taken from Anders and Grevesse (1989).

Table 3-5 Elemental concentrations of some metal phases from La Criolla (L6) for refractory siderophiles.

La Criolla (L6) ¹⁾	Ir(ppm)	Os(ppm)	Ru(ppm)	W(ppm)	Re(ppm)
#1: 23.726mg	1.04 ±0.05	1.94 ±0.73	2.59 ±2.20	4.49 ±1.69	0.214 ±0.088
#2: 5.8844mg	1.55 ±0.06	3.46 ±0.85	5.10 ±2.83	4.80 ±2.68	0.317 ±0.117
#3: 5.4294mg	2.07 ±0.08	6.83 ±2.40	10.9 ±6.40	3.42 ±1.94	0.406 ±0.168
#4: 4.7231mg	1.22 ±0.06	4.33 ±1.38	(1.51)	3.81 ±1.51	0.428 ±0.156
#5: 4.5844mg	2.22 ±0.08	5.13 ±1.43	3.94 ±3.14	4.15 ±1.59	0.344 ±0.127
#6: 3.2237mg	1.98 ±0.08	5.71 ±1.66	4.66 ±4.58	5.07 ±3.05	0.466 ±0.168
#8: 2.1160mg	3.22 ±0.19	(0.861)	2.10 ±1.82	0.429 ±0.20	0.211 ±0.082
#9: 1.7145mg	3.72 ±0.22	3.88 ±2.08	1.45 ±1.40	0.479 ±0.24	0.129 ±0.071
#11: 0.8150mg	4.33 ±0.22	1.67 ±1.59	2.39 ±2.02	(0.127)	0.417 ±0.166
#12: 0.1613mg	1.73 ±0.46	4.28 ±3.64	3.22 ±3.07	1.11 ±0.81	0.166 ±0.117
Canyon Diablo ²⁾	2.18	2.20	5.7	1.45	0.198
Alende (bulk) ²⁾	0.785	0.828	1.15	0.15	0.0642
C ³⁾	0.481	0.486	0.712	0.0926	0.0365

¹⁾ Samples #7 and #10 are used for SEM-EDS analysis.

²⁾ Taken from Pernicka and Wasson (1987) for Ir, Os, Ru, Re, and from Vdovykin (1973) for W.

³⁾ Taken from Kallermejn and Wasson (1981) for Ir, Os, Ru, W is from Clarke et al. (1970) and

Re is from Ebihara et al. (1982).

⁴⁾ Taken from Anders and Grevesse (1989).

Table 3-6 Elemental concentrations of some metal phases from Jilin (H5) for refractory siderophiles.

Jilin (H5) ^{a)}	Ir(ppm)	Os(ppm)	Ru(ppm)	W(ppm)	Re(ppm)
#1: 4.2854mg	0.640 ±0.038	1.36 ±0.59	3.04 ±2.83	1.45 ±0.55	0.180 ±0.088
#2: 2.4326mg	1.49 ±0.06	6.80 ±1.88	-	2.22 ±0.91	0.326 ±0.126
#3: 1.7113mg	0.662 ±0.061	3.66 ±1.59	(3.39)	2.15 ±0.89	(0.0745)
#4: 1.3752mg	1.10 ±0.07	1.60 ±0.67	-	0.937 ±0.677	0.228 ±0.118
#5: 1.2892mg	0.894 ±0.078	3.44 ±1.49	10.9 ±6.4	2.21 ±1.01	0.341 ±0.175
#6: 1.1495mg	0.863 ±0.078	3.86 ±1.60	4.66 ±4.58	2.78 ±1.24	0.134 ±0.104
#7: 0.8259mg	2.82 ±0.29	4.34 ±3.17	1.35 ±1.14	1.78 ±1.52	0.296 ±0.196
#9: 0.5684mg	1.91 ±0.23	2.75 ±1.60	3.23 ±2.29	(0.256)	0.0546 ±0.0416
Canyon Diablo ^{b)}	2.18	2.20	5.7	1.45	0.198
Allende (bulk) ^{c)}	0.785	0.828	1.15	0.150	0.0642
Cr ^{b)}	0.481	0.486	0.712	0.0926	0.0365

^{a)} Samples #8 and #10 are used for SEM-EDS analysis.

^{b)} Taken from Pernicka and Wasson (1987) for Ir, Os, Ru, Re, and from Vdovykin (1973) for W.

^{c)} Taken from Kallemeyn and Wasson (1981) for Ir, Os, Ru, W is from Clarke et al. (1970)

and Re is from Ebihara et al. (1982).

^{d)} Taken from Anders and Grevesse (1989).

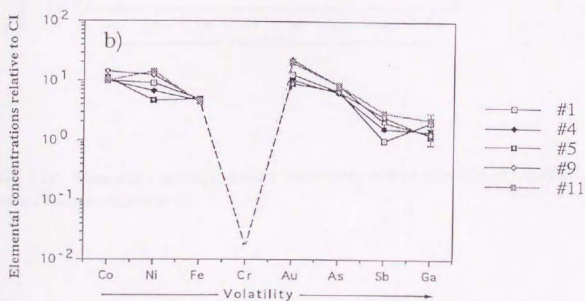
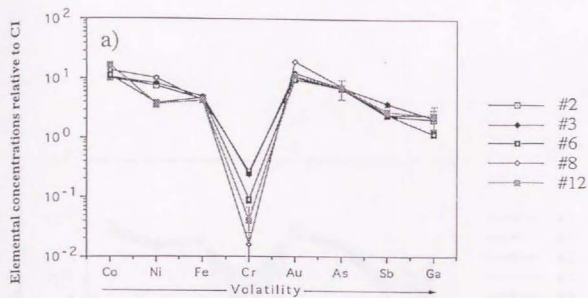


Fig 3-11. Elemental concentrations for moderately volatile elements of La Criolla (L6) metal particles relative to Cl.

(a) In case of slightly detection of Cr, b) In case of no detection of Cr)

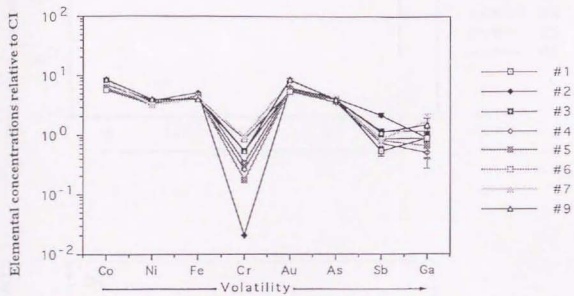


Fig. 3-12. Elemental concentrations for moderately volatile elements of Jilin(H5) metal particles relative to Cl.

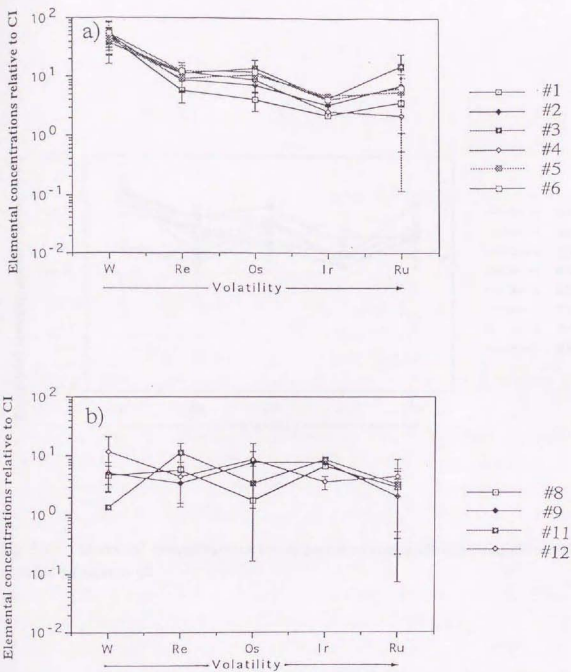


Fig. 3-13. Elemental concentrations for refractory siderophiles of La Criolla(L6) metal particles relative to Cl.

(a) In case of slightly enrichment of W, b) In case of no enrichment of W)

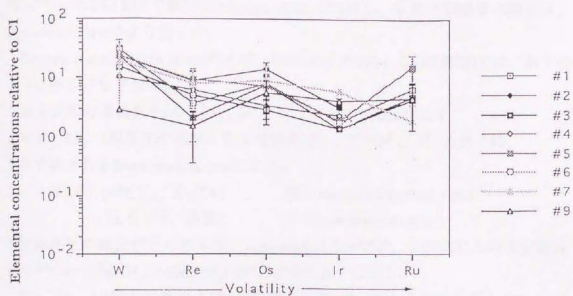


Fig. 3-14. Elemental concentrations for refractory siderophiles of Jilin(H5) metal particles relative to Cl.

3-3 Cr同位体組成

<標準試料のCr同位体比測定>

標準試料中のCr同位体比測定の結果を表3-7に示す。すべての同位体比は、 $^{56}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.051859$ で規格化(Shields et al., 1966)し、質量分別効果の補正は、exponential lawにより行った。

Isotope fractionation laws(例えば、Hart and Zindler, 1989参照)では、以下のよう補正がなされる。

ある元素の質量数を M_1, M_2, M_3 として、2つの同位体比を $X=M_1/M_3$ (規格化の基準となる同位体比)、 $Y=M_2/M_3$ とおく時、下式で表されるfractionation lawにより、

$$Y_M/Y_T = b(X_M/X_T)^a + c \quad \begin{array}{l} M : \text{measured isotope ratio} \\ T : \text{true isotope ratio} \end{array}$$

(a, b, cは、定数)

同位体比 Y の補正が行われるが、exponential lawでは、この式における定数はそれぞれ $a=\ln(M_2/M_3)/\ln(M_2/M_3)$, $b=1$, $c=0$ のようになる。

表3-7は、12回の試薬および3回の岩石試料 JB-1中から化学分離したCrの同位体比測定の結果を示したものである。各測定値は、10~15 cycleを1 blockとして、通常20~40 blockのデータを取り、その平均値より同位体比を計算した。また、各測定値の誤差は、標準誤差(standard error; $2\sigma_{\text{mean}}$)で表している。なお、ビームが安定しなかったblockや $\pm 2\sigma$ からはずれるblockは除外して、平均値および誤差を見積もった。標準試料における $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ および $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ の"grand mean" (15回のデータの平均値)は、 0.113449 ± 9 および 0.028224 ± 7 である。この"grand mean"は荷重平均により算出した。また、その誤差は、独立した15回のデータの外部誤差 (t分布の95%信頼限界) として見積もった。本研究における $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ および $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ の標準値は、いずれも過去の公表値 (表3-8) と誤差の範囲で一致している。

また、標準試料の各回における $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ および $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ の測定結果を"grand mean"からのずれの形 (e単位) でヒストグラムに表したのが図3-15である。"grand mean"およびその標準偏差も同時に示す。また、横軸のeについては、次の式により見積もった。

$$e(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}) = [(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{each std.}} / 0.113449 - 1] \times 10^4$$

$$e(^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}) = [(^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})_{\text{each std.}} / 0.028224 - 1] \times 10^4$$

Table 3-7 Cr isotopic ratios for terrestrial standards*)

Cr reagent	$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	$^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$	Date
	0.113449 ± 24	0.028214 ± 28	1993.01.18
	0.113452 ± 24	0.028207 ± 48	01.19
	0.113458 ± 18	0.028210 ± 36	03.29
	0.113465 ± 34	0.028217 ± 38	04.08
	0.113474 ± 32	0.028226 ± 34	05.10
	0.113431 ± 18	0.028239 ± 24	07.16
	0.113422 ± 30	0.028224 ± 16	11.02
	0.113459 ± 24	0.028253 ± 52	1994.01.07
	0.113414 ± 36	0.028229 ± 22	03.05
	0.113446 ± 22	0.028206 ± 42	05.26
	0.113454 ± 24	0.028208 ± 36	05.30
	0.113460 ± 38	0.028217 ± 26	07.04
JB-1	0.113478 ± 36	0.028238 ± 46	1994.01.09
	0.113454 ± 76	0.028231 ± 38	05.29
	0.113446 ± 38	0.028224 ± 38	07.07
Weighted mean#)	0.113449 ± 9	0.028224 ± 7	

*) All isotopic ratios are corrected for mass fractionation by normalization to

$^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}=0.051859$ (Shields et al., 1966) by exponential law. Errors given are two standard errors of the mean.

#) The uncertainties of weighed means are the external reproducibility, estimated at 95% confidence limits for 15 separate analyses.

Table 3-8 Comparison of normalized Cr isotopic ratio for terrestrial standard^{a)}

	⁵³ Cr/ ⁵² Cr	⁵⁴ Cr/ ⁵² Cr
Birck & Allegre (1984)	0.113446 ± 19	0.0282065 ± 11 (power law)
	0.113436 ± 19	0.0281994 ± 11 (exponential law)
Lee & Tera (1985)	0.113487 ± 15	0.028229 ± 9 (power law)
Papanastassiou (1986)	0.113459 ± 5	0.0282129 ± 15 (exponential law)
Birck & Allegre (1988)	0.1134569 ± 10	0.0282108 ± 5 (exponential law)
Rotaru et al. (1992)	0.1134556 ± 5	0.0282116 ± 2 (exponential law)
Simon et al. (1994)	0.113474 ± 9	0.028228 ± 4 (exponential law)
Nyquist et al. (1994)	0.113450 ± 5	0.028212 ± 3 (Oct. 1991)
	0.113450 ± 4	0.028211 ± 4 (Mar. 1992)
	0.113452 ± 5	0.028211 ± 2 (Mar. 1992)
	0.113458 ± 6	0.028209 ± 4 (Oct. 1993)
-----	-----	-----
This work	0.113449 ± 9	0.028224 ± 7

^{a)}All isotopic ratios are corrected for mass fractionation by normalization to

⁵⁰Cr/⁵²Cr=0.051859 (Shields et al., 1966).

Histogram of Cr standards

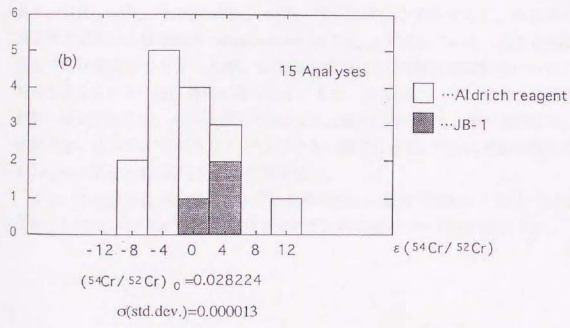
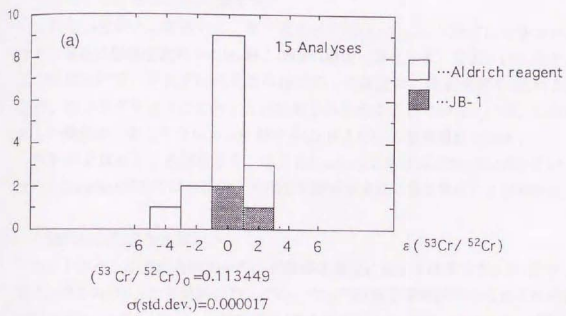


Fig. 3-15 The histograms of 15 standard runs for a) $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ and b) $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ (normalized to $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} = 0.051859$)

<試料中のCrおよびMnの濃度>

Cr同位体分析との関連から、原子吸光分析法(AAS)により測定した各コンドライト隕石の酸処理試料中のMnおよびCrの濃度(存在分布)を図3-16に記す。この図において、それぞれの元素の後に示した濃度は、隕石全体のMnおよびCrが、各フラクションにどのように分配されるかを示している。一方、[]内に示した濃度は、各フラクションにおけるMnおよびCrの重量濃度を示す。

図3-16を見ると、各隕石とも、よりrefractoryな成分ほどMn/Crが小さい。また、Qingzhen隕石では、Crは、大部分が酸溶解成分に含まれることがわかる。

<試料のCr同位体比測定>

コンドライト隕石の各試料中のCr同位体比測定に関する結果を表3-9に示す。また、表3-9に示した各試料の $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 、 $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 値を標準試料のそれぞれの値からのずれ、 $\epsilon(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ 、 $\epsilon(^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ の形で表したのが図3-17である(図中も含め、以後、 $\epsilon(^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ は $\epsilon^{53}\text{Cr}$ 、 $\epsilon(^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr})$ は $\epsilon^{54}\text{Cr}$ と表示する)。各試料の測定値の誤差は、標準誤差(standard error; $2\sigma_{\text{mean}}$)で表している。大きな同位体比異常は観測されなかったが、Qingzhen隕石(EH3)の酸可溶試料の一つに、有意と考えられる ^{54}Cr の過剰が見られる。また、全体的に、 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ には逆相関の傾向が見られ、Allende隕石やMurchison隕石においても、酸不溶残渣は、溶解成分に比べて $\epsilon^{54}\text{Cr}$ が大きく $\epsilon^{53}\text{Cr}$ が小さい傾向にある。 ^{54}Cr の過剰が見られるQingzhen隕石(EH3)試料も $\epsilon^{54}\text{Cr}$ が若干低い。

また、Cr同位体比測定結果および各試料のMn、Cr濃度(図3-16)に基づいて計算した $^{56}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$ と $\epsilon^{53}\text{Cr}$ との関係をそれぞれの試料について表3-10に示す。

a) Allende (CV3)

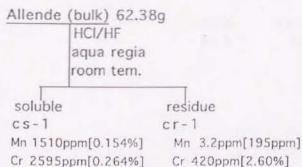
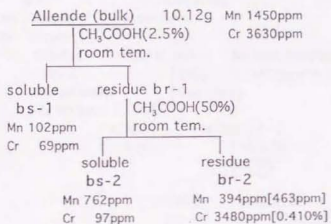
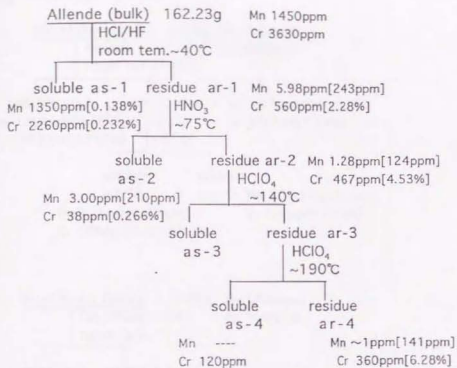


Fig. 3-16. Content distributions of Mn and Cr in some chondritic meteorites.
(a) Allende(CV3)

b) Murchison (CM2)

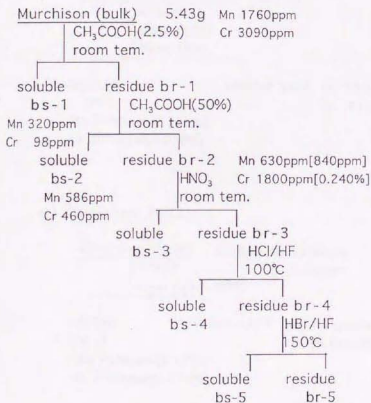
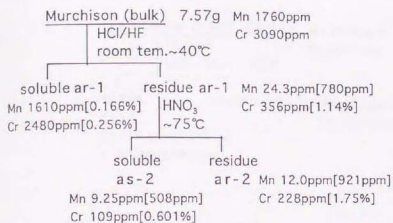


Fig. 3-16. (continued) (b) Murchison(CM2))

c) La Criolla (L6)

<u>La Criolla (bulk)</u> 62.93g		Mn 2470ppm
HCl/HF		Cr 3580ppm
room tem. ~40°C		
soluble	residue ar-1	Mn 30.0ppm[0.361%]
as-1		Cr 2960ppm[35.6%]
Mn 2140ppm[0.210%]		
Cr 670ppm[680ppm]		

d) Nuevo Mercurio (H5)

<u>Nuevo Mercurio (bulk)</u> 45.10g		
HCl/HF		
aqua regia		
room tem.		
soluble	residue ar-1	Mn 20.9ppm[0.203%]
as-1		Cr 415ppm[4.03%]
Mn 2120ppm[0.234%]		
Cr 2010ppm[0.218%]		

e) Qingzhen (EH3)

<u>Qingzhen (bulk)</u> 1.56g		Mn 2200ppm
HCl/HF		Cr 3100ppm
room tem. ~40°C		
soluble	residue ar-1	Mn 4.37ppm[673ppm]
as-1		Cr 26.6ppm[0.409%]
Mn 1930ppm[0.195%]		
Cr 2720ppm[0.274%]		

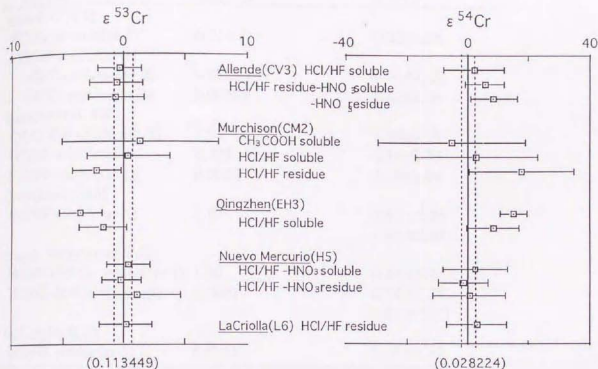
Fig. 3-16. (continued)

(c) Nuevo Mercurio(H5), d) La Criolla(L6), e) Qingzhen(EH3)

Table 3-9 Cr isotopic ratio for some chondrite meteoritic samples.^a

	⁵³ Cr/ ⁵² Cr	⁵⁴ Cr/ ⁵² Cr	Number of Data Blocks
Allende (CV3)			
HCl/HF soluble	0.113445 ± 20	0.028230 ± 28	27
HCl/HF residue			
-HNO ₃ soluble	0.113441 ± 24	0.028240 ± 18	26
-HNO ₃ residue	0.113442 ± 26	0.028248 ± 22	25
Murchison (CM2)			
CH ₃ COOH soluble	0.113464 ± 72	0.028209 ± 68	14
HCl/HF soluble	0.113453 ± 38	0.028232 ± 56	17
HCl/HF residue	0.113424 ± 22	0.028274 ± 48	15
Qingzhen (EH3)			
HCl/HF soluble	0.113409 ± 20	0.028266 ± 12	38
	0.113430 ± 22	0.028247 ± 24	24
Nuevo Mercurio (H5)			
HCl/HF-HNO ₃ soluble	0.113454 ± 22	0.028232 ± 32	25
HCl/HF-HNO ₃ residue	0.113447 ± 18	0.028219 ± 24	36
	0.113463 ± 40	0.028226 ± 34	20
La Criolla (L6)			
HCl/HF residue	0.113451 ± 24	0.028234 ± 28	32
Normal (N=15)	0.113449 ± 9	0.028224 ± 7	

^aAll isotopic ratios are normalized to ⁵⁰Cr/⁵²Cr=0.051859 (Shields et al., 1966) by exponential law. Errors given are two standard errors of the mean.



$$\epsilon^{53}\text{Cr} = \left[\left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{53}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{std.}} - 1 \right] \times 10^4$$

$$\epsilon^{54}\text{Cr} = \left[\left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{54}\text{Cr}}{^{52}\text{Cr}} \right)_{\text{std.}} - 1 \right] \times 10^4$$

All isotopic ratios are corrected for mass fractionation by normalization to $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr} = 0.051859$ (Shields *et al.*, 1966) using exponential law. Errors given are two standard errors of the mean.

Dotted lines indicate the range of uncertainties for "Normals"s at 95% confidence limit.

Fig. 3-17 Cr isotopic composition of some chondritic meteoritic samples.

Table 3-10 The Mn-Cr data for some chondrite meteoritic samples.

Sample	$^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$	$\epsilon^{53}\text{Cr}$
Allende (CV3)		
HCl/HF soluble(as-1)	0.710	-0.35±1.76
HCl/HF residue(ar-1)		
-HNO ₃ soluble(as-2)	0.0942	-0.71±2.12
-HNO ₃ residue(ar-2)	0.00327	-0.62±2.29
Murchison (CM2)		
CH ₃ COOH soluble(bs-2)	1.52	1.30±6.35
HCl/HF soluble(as-1)	0.799	0.35±3.35
HCl/HF residue(ar-1)	0.0820	-2.20±1.94
Qingzhen (EH3)		
HCl/HF soluble(as-1)	1.04	-3.53±1.76
		-1.67±1.94
Nuevo Mercurio (H5)		
HCl/HF-HNO ₃ soluble(as-1)	1.28	0.44±1.94
HCl/HF-HNO ₃ residue(ar-1)	0.0601	-0.18±1.59
		1.23±3.53
La Criolla (L6)		
HCl/HF residue(ar-1)	0.0121	0.18±2.12

3-4 Ru同位体組成

<標準試料中のRu同位体比測定>

標準試料中のRu同位体比測定の結果を表3-11に示す。すべての同位体比は、 $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}=0.4042$ で規格化(Hutcheon et al, 1987)し、質量分別効果の補正は、exponential lawにより行った(序論でも述べたように、Ru同位体測定においては、明確な規格化の方法は、定まっていないが、ここでは、Moの同重体による干渉の影響や、今回の同位体測定の最も主要目的が異なる核合成過程に起因する変動に着目している点などを考慮してこの方法を採用した)。表3-11は、15回の試薬のRu同位体比測定の結果を示したものである。各測定値は、10~15cycleを1blockとして、通常20~40blockのデータを取り、その平均値より同位体比を計算した。また、各測定値の誤差は、標準誤差(standard error; $2\sigma_{\text{mean}}$)で表している。なお、ビームが安定しなかったblockや $\pm 2\sigma$ からはずれるblockは除外して、平均値および誤差を見積もった。標準試料における $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{102}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ の"grand mean"(15回のデータの平均値)は、それぞれ 0.17522 ± 24 、 0.05893 ± 24 、 0.39873 ± 13 、 0.54069 ± 10 、 0.59111 ± 18 である。この"grand mean"は荷重平均により算出した。この"grand mean"の誤差は、独立した15回のデータの外部誤差(t分布の95%信頼限界)として見積もった。標準試料中のRu同位体比測定に関する過去の公表値で、すべて $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}=0.4042$ で規格化し直したものを表3-12に示す。

本研究におけるRu同位体比の標準値は、過去の公表値(表3-12参照)と測定誤差の範囲で一致しているものの、 $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ の誤差が大きいか、 $^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ 、 $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ の値が小さくなっているのが目立つ。これは、Moあるいはその補正の影響による可能性がある。標準試料の各回におけるRu同位体比測定結果を"grand mean"からのずれの形(δ 単位)でヒストグラムに表したのが図3-18である。"grand mean"およびその標準偏差も同時に示す。また、横軸の δ については、次の式により見積もった。

$$\delta(^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}) = [(^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})_{\text{each std}} / 0.17522 - 1] \times 10^3$$

$$\delta(^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}) = [(^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})_{\text{each std}} / 0.05893 - 1] \times 10^3$$

$$\delta(^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}) = [(^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})_{\text{each std}} / 0.39873 - 1] \times 10^3$$

$$\delta(^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}) = [(^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})_{\text{each std}} / 0.54069 - 1] \times 10^3$$

$$\delta(^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}) = [(^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})_{\text{each std}} / 0.59111 - 1] \times 10^3$$

Table 3-11 Ru isotopic ratios for terrestrial standard^a

	⁹⁶ Ru/ ¹⁰² Ru	⁹⁸ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁰ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰¹ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁴ Ru/ ¹⁰² Ru	Date
Ru reagent (Aldrich)	0.17542±52	0.05899±29	0.39897±33	0.54083±24	0.59104±36	1991.05.31
	0.17528±11	0.05894±4	0.39910±8	0.54065±14	0.59114±21	06.05
	0.17541±71	0.05897±25	0.39914±34	0.54077±46	0.59171±51	09.21
	0.17492±32	0.05839±62	0.39876±33	0.54037±15	0.59099±29	11.25
	0.17594±59	0.05865±14	0.39856±3	0.54061±8	0.59111±13	1992.02.16
	0.17415±89	0.05763±50	0.39893±47	0.54090±30	0.59110±87	05.14
	0.17528±31	0.05912±34	0.39909±16	0.54059±9	0.59121±12	06.06
	0.17540±64	0.05920±45	0.39904±30	0.54089±24	0.59092±31	06.07
	0.17444±69	0.05830±94	0.39853±30	0.54084±59	0.59058±74	09.28
	0.17545±28	0.05845±30	0.39891±4	0.54080±15	0.59077±27	11.14
	0.17488±67	0.05885±88	0.39918±39	0.54089±16	0.59066±89	11.19
	0.17477±63	0.05821±66	0.39876±19	0.54082±20	0.59090±27	11.20
	0.17508±20	0.05904±7	0.39932±15	0.54122±27	0.59168±41	1993.01.12
	0.17512±74	0.05834±45	0.39860±54	0.54076±30	0.59165±92	01.13
	0.17494±60	0.05805±52	0.39881±43	0.54108±21	0.59111±50	03.26
Weighted mean ^b	0.17522±24	0.05893±24	0.39873±13	0.54069±10	0.59111±18	

^a All isotope ratios are corrected for mass fractionation by normalization to ⁹⁹Ru/¹⁰²Ru=0.4042 (exponential law).

Errors are 2σ of the mean.

^b The uncertainties of weighted means are the external reproducibility, estimated 95% confidence limits for 15 separate analyses.

Table 3-12 Comparison of normalized Ru isotopic ratios for terrestrial standard*)

	$^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$	$^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$
Devillers et al. (1978)	0.1754 ±4	0.05917 ±11	0.4002 ±5	0.5403 ±5	0.5903 ±9
Poths (1981)	0.17569 ±4	0.05925 ±3	0.39923 ±10	0.54055 ±11	0.59018 ±10
Poths et al. (1987)	0.17560	0.05922	0.39925	0.54055	0.59046
Hutcheon et al. (1987)	0.1757 ±3	0.05917 ±9	0.3987 ±6	0.5405 ±5	0.5896 ±7
Peiser et al. (1984) (IUPAC)	0.1766	0.06004	0.4002	0.5390	0.5899
----- This work	0.17522 ± 24	0.05893 ± 24	0.39873 ± 13	0.54069 ± 10	0.59111 ± 18

*)All isotopic ratios are corrected for mass fractionation by normalization to $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}=0.4042$ (exponential law).

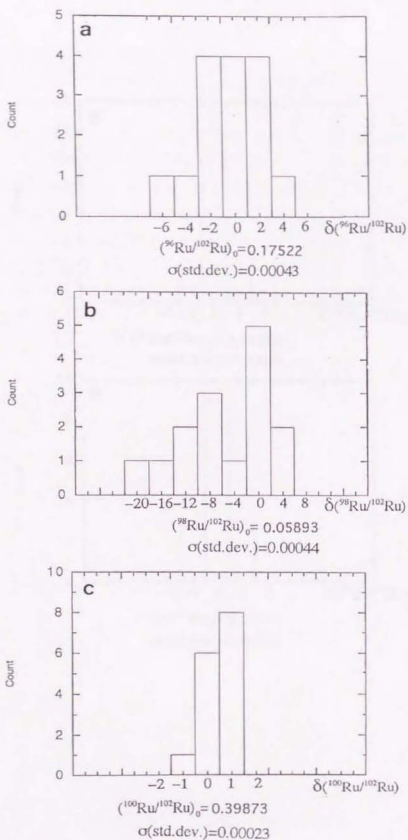


Fig. 3-18 The histograms of 15 standard runs for Ru isotopic compositions
 a) $^{66}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, b) $^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, c) $^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$ (normalized to $^{99}\text{Ru}/^{102}\text{Ru} = 0.4042$)

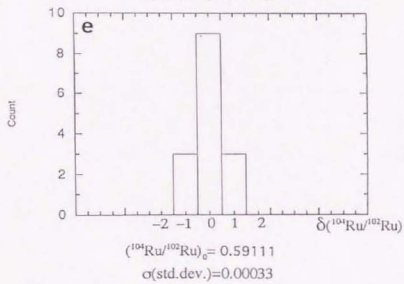
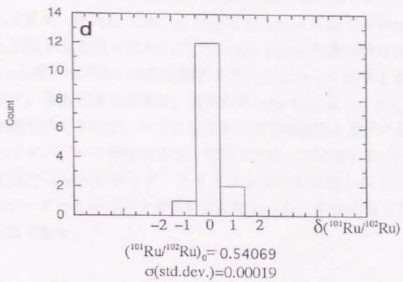


Fig. 3-18. (continued) (d) $^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$, e) $^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$

<試料中のRu同位体比測定>

コンドライト隕石、鉄隕石Canyon Diabloの酸不溶残渣をはじめ、コンドライト隕石の金属相、鉄隕石 (Canyon Diablo, Shikhote Alin)の酸溶解成分 (bulk)においてRu同位体比測定を試みたが、Canyon Diabloの酸溶解成分 (bulk)の他では、Allende酸不溶残渣のみ測定結果を得た。これらの結果を表3-13および図3-19に示す。各測定値の誤差は、標準誤差 (standard error; $2\sigma_{\text{mean}}$) で表している。測定誤差が大きいが、いずれも通常の同位体組成と誤差の範囲で一致している。Ruイオンビーム強度は非常に微弱なため、本研究において、測定方法の改善を試みたにもかかわらず、あまり大きな効果は得られず、測定誤差が0.1~1%のオーダーという不十分な結果に終わった。今後の測定方法の検討、再測定が必要である。

Table 3-13 Ru isotopic ratios for some meteoritical samples^a

	⁸⁷ Ru/ ¹⁰² Ru	⁸⁶ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁰ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰¹ Ru/ ¹⁰² Ru	¹⁰⁴ Ru/ ¹⁰² Ru	Number of Blocks
Canyon Diablo	0.1737 ± 9	0.0585 ± 9	0.3987 ± 8	0.5409 ± 4	0.5922 ± 5	11
HCl/HNO ₃	0.1745 ± 39	0.0589 ± 57	0.3986 ± 29	0.5396 ± 5	0.5909 ± 17	8
residue	0.1759 ± 57	0.0570 ± 19	0.3978 ± 22	0.5405 ± 9	0.5913 ± 20	6
	0.1751 ± 25	0.0574 ± 5	0.3994 ± 36	0.5405 ± 10	0.5917 ± 18	9
(weighted mean)	0.17387 ± 79	0.05763 ± 41	0.39859 ± 70	0.54040 ± 29	0.59200 ± 47	
Allende						
HCl/HF-HNO ₃	0.1738 ± 36	0.0579 ± 54	0.3993 ± 45	0.5389 ± 33	0.5921 ± 39	5
residue						
Normals (N=15)	0.17522 ± 24	0.05893 ± 24	0.39873 ± 23	0.54069 ± 10	0.59111 ± 18	
(weighted mean)						

^a All isotope ratios are corrected for mass fractionation by normalization to ⁸⁷Ru/¹⁰²Ru=0.4042 (exponential law).
Errors are 2σ of the mean.

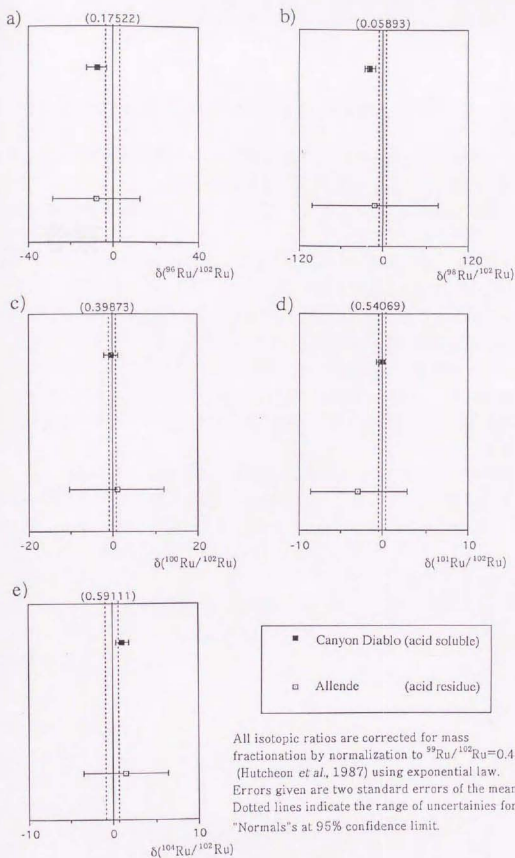


Fig. 3-19 Ru isotopic composition of some meteoritic samples.

(a): $\delta(^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$ b): $\delta(^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$ c): $\delta(^{100}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$ d): $\delta(^{101}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$ e): $\delta(^{104}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$)

4. 考察

4-1 隕石試料の化学組成から見た原始太陽系星雲の進化

4-1-1 隕石の酸不溶残渣の化学的特徴と凝縮モデル計算からの考察

各種コンドライト隕石の酸不溶残渣は、隕石の種類によらず、概して難揮発性親鉄元素（高温凝縮金属元素）が濃縮しており、高温ガスからの初期凝縮物を多く含むためと考えられる。

鉱物（元素）が高温ガスから徐々に冷却して析出する際には、元素の揮発性の差による分別効果が働くため、始源的隕石の化学組成の変動は、元素の揮発性に対応していると考えられる。本研究で中心的に扱った隕石の酸不溶残渣は、その化学組成（表3-1；図3-3～7）からも、固相-気相反応平衡温度（凝縮温度）が高いと考えられる。一方、金属相（Fe-Ni相）は、中間凝縮物と考えられるが、そこに含まれるOs, Ir, Ruなどの難揮発性親鉄元素は、星雲や隕石の形成過程での熱的效果をほとんど受けず、凝縮過程の影響を留めていると考えられる。

こうした点をふまえ、高温凝縮物と酸不溶残渣との関連を原始太陽系星雲からの凝縮過程により考察する目的で、過去の合金による凝縮モデル計算を補充、拡張して、親鉄15金属元素（Au, Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, W, Ga）について、固溶体合金による凝縮モデル計算を行った（後に、MnあるいはTcを加えた）。そこで、本節（4-1）では、まずこの凝縮モデル計算について述べ、続いて、この計算結果を今回扱った酸不溶残渣試料（および金属相）の化学組成（親鉄元素）の測定結果と比較検討して、温度下降によるこれらの元素の変化について考察する。

4-1-2 凝縮モデル計算

本研究における凝縮モデルは、上記の15金属元素および、それらの酸化物(計39 metallic and oxide gases; 表4-1参照)を考慮に入れて計算を行った。また、Sylvester et al. (1990)に倣い、これらの親鉄元素が一つの合金をなして凝縮をする1-phase modelの他に、同じ結晶格子(体心立方/最密充填/面心立方)を持つもの同士が一つの合金をなして他の結晶格子を持つものとは独立して凝縮をする3-phase modelの2つのケースで計算を行った。ただし、Gaの場合には、どの結晶格子に分類されるかが明らかでなく、3-phase modelの場合の計算には含めなかった。その他の各金属元素の結晶格子は、

体心立方 = bcc (body-centered cubic) alloy : Cr, Mo, W

最密充填 = hcp (hexagonal closed-packed) alloy : Os, Re, Ru

面心立方 = fcc (face centered cubic) alloy : Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh

のように分類される(Barrett C. and Massalski T. B., 1980)。

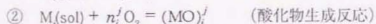
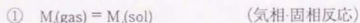
計算方法の概略

1) 1-phase modelの場合

1-phase modelの場合における具体的な計算方法の概略は以下の通りである。

いま、金属元素を、 $M_i (i=1, \dots, 15)$ と表記し、 M_i の関連する第*j*番目の酸化物を $(MO)_i^j$ と表記することにする。例えば、 $M_3 = \text{Cr}$ とすると、Crに関しては CrO 、 CrO_2 、 CrO_3 の3つの酸化物を考慮するが、この場合 $(MO)_3^1 = \text{CrO}$ 、 $(MO)_3^2 = \text{CrO}_2$ 、 $(MO)_3^3 = \text{CrO}_3$ である。

さて、まず、原始太陽系星雲の全圧 p_{tot} 、および酸素分圧 p_{O_2} を一定としたうえで、次の2つの平衡反応を考える。



①については、次式が成り立つ：

$$\log \frac{p_i}{a_i} = -A_i \frac{1}{T} + B_i \quad (1)$$

ここで、 T は絶対温度、 a_i は固相中の M_i の活量、 p_i は気体 M_i の分圧である。(1)の左辺は M_i の蒸気圧の対数である。

さて、すべての元素が単体の気体として存在している場合の M_i の分圧を p_i^0 とすると、これは M_i のtotalの原子数に比例する。そこで、 α_i というfractionが固

Table 4-1 Metallic and oxide gases list used in this calculation.

Element	Oxide
Au	-
Co	CoO
Cr	CrO, CrO ₂ , CrO ₃
Fe	FeO
Ir	IrO ₃ , Ir ₂ O ₃
Mo	MoO, MoO ₂ , MoO ₃
Ni	NiO
Os	OsO ₄
Pd	PdO
Pt	PtO ₂
Re	Re ₂ O ₇
Rh	RhO ₂
Ru	RuO ₄
W	WO, WO ₂ , WO ₃ , W ₂ O ₆ , W ₃ O ₈ , W ₃ O ₉ , W ₄ O ₁₂
Ga	-

相中に凝縮してきたとすると、固相が1つの合金相で形成される場合、各元素の活量は、

$$\alpha_i = \frac{P_i^* \alpha_i}{\sum P_i^* \alpha_i} \quad (2)$$

と書ける。本計算では各元素間のtotal原子数の比はsolar abundanceの比に等しいと仮定しているので、

$$P_i^* = P_{\text{tot}} \times \frac{A(M_i)}{A(\text{H}) + A(\text{He})} \quad (3)$$

とできる。ここで、 $A(Z)$ は元素Zのsolar abundanceとする。

次に、②を考えると、

$$K_i^j = \frac{P_{(\text{MO})_i^j}}{\alpha_i \cdot (P_{\text{O}_2})^{n_i^j}} \quad (4)$$

が成り立つ。 K_i^j は、反応②の平衡定数で、温度で決まる。

最後に①、②両反応を結び付ける関係として、 M_i の原子数に関する保存を考えるが、これは次のように表わされる：

$$P_i + \sum_j P_{(\text{MO})_i^j} \cdot N_i^j = P_i^* \cdot (1 - \alpha_i) \quad (5)$$

ここで、 N_i^j は、1分子の $(\text{MO})_i^j$ 中に含まれる M_i 原子の個数をあらわし、たとえば、考えている酸化物が Re_2O_7 である場合には $N_i^j=2$ ということになる。

以上、(1)~(5)から、Newton-Raphson法を使って、連立15元方程式を解くことにより、各元素の各温度での凝縮率 α_i を求めた。

2) 3-phase modelの場合

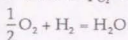
次に3-phase modelの場合であるが、具体的な計算方法は、1-phase modelの場合と全く同様であるが、同じ結晶格子(体心立方/最密充填/面心立方)を持つもの同士が一つの合金をなして他の結晶格子を持つものとは独立して凝縮すると想定しているので、(1) 体心立方(Cr, Mo, W)の場合は、連立3元方程式を、(2) 最密充填(Os, Re, Ru)の場合も、連立3元方程式を、(3) 面心立方(Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh)の場合は、連立8元方程式をそれぞれ独立して解くことになる。これにより、1) 1-phase modelの場合と同様にして、各元素の各温度での凝縮率 α_i を求めた。

なお、本計算では、1-phase modelおよび3-phase modelのいずれの場合も、原始太陽系星雲の全圧として、

$$p_{\text{O}_2} = \begin{cases} 1.0 \times 10^{-4} \text{ atm} \\ \text{or} \\ 1.0 \times 10^{-3} \text{ atm} \end{cases}$$

を用いた。

また、酸素分圧 p_{O_2} としては、



の反応式より、この反応の平衡定数を $K_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると、

$$\sqrt{p_{\text{O}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad \log K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{13038}{T} - 2.972$$

で、与えられることから、これを表すパラメータとして、 $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ を用いた。

今回の計算では、この値として、solar valueの酸素分圧を表す

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = 5 \times 10^{-4}$$

を採用し、原始太陽系星雲組成を持つガスからの凝縮の場合を取り扱った。

計算に用いた蒸気圧に関する熱力学的定数を表4-2に、酸化物の生成反応に関する熱力学的定数を表4-3に列挙する。蒸気圧の熱力学的定数は、Kelly and Larimer(1977) のTable 1およびChase et al.(1985): JANAF Thermochemical Tablesを、また酸化物の熱力学的定数は、このJANAF TablesおよびFegley & Palme (1985) のTable 2を参照した(なお、圧力はすべてatm単位で考えている)。

Table 4-2 Vapor pressure data used in this calculation.

$$(\log P_1^0 = - A_i/T + B_i)$$

(P_1^0 : Vapor pressure of the pure phase of an element)

Mi	Element	$(P_1^0 : \text{Vapor pressure of the pure phase of an element})$	
		Ai	Bi
M1	Au	18770.0	6.51
M2	Co	21800.0	7.30
M3	Cr	20400.0	7.36
M4	Fe	20900.0	7.10
M5	Ir	34800.0	7.92
M6	Mo	34834.0	7.97
M7	Ni	22130.0	7.50
M8	Os	40986.0	8.03
M9	Pd	19343.0	6.25
M10	Pt	29246.0	7.62
M11	Re	40490.0	7.55
M12	Rh	28622.0	7.66
M13	Ru	33919.0	8.10
M14	W	44605.0	7.50
M15	Ga	13840.0	5.63

Table 4-3 Data for selected oxide gases used in this calculation.

$$(\log K_1^j = A/T + B)$$

 $(K_1^j : \text{equilibrium constant for formation from the elements})$

$(MO)_i^j$	Oxide gases	A	B
$(MO)_2^1$	CoO	-16164	5.71
$(MO)_3^1$	CrO	-9218	5.07
$(MO)_3^2$	CrO ₂	4532	1.29
$(MO)_3^3$	CrO ₃	15657	- 3.92
$(MO)_4^1$	FeO	-11966	4.40
$(MO)_5^1$	IrO ₃	-993.4	- 2.30
$(MO)_5^2$	Ir ₂ O ₃	-15865	5.93
$(MO)_6^1$	MoO	-15866	5.28
$(MO)_6^2$	MoO ₂	836	1.67
$(MO)_6^3$	MoO ₃	18243	- 2.97
$(MO)_7^1$	NiO	-15542	4.60
$(MO)_8^1$	OsO ₄	17240	- 7.49
$(MO)_9^1$	PdO	-18227	4.03
$(MO)_{10}^1$	PtO ₂	-8585	0.20
$(MO)_{11}^1$	Re ₂ O ₇	57478	- 18.6
$(MO)_{12}^1$	RhO ₂	-9866	1.08
$(MO)_{13}^1$	RuO ₄	9647	- 7.88
$(MO)_{14}^1$	WO	-21768	5.25
$(MO)_{14}^2$	WO ₂	-3630	1.93
$(MO)_{14}^3$	WO ₃	15374	- 2.94
$(MO)_{14}^4$	W ₂ O ₆	59725	- 12.1
$(MO)_{14}^5$	W ₃ O ₈	87889	- 20.0
$(MO)_{14}^6$	W ₃ O ₉	103945	- 24.3
$(MO)_{14}^7$	W ₄ O ₁₂	143766	- 35.3

計算結果

1-phase modelの場合の計算結果を図4-1 (a)全圧= 1.0×10^4 atmの場合、(b)全圧= 1.0×10^3 atmの場合)に示す。(a)を見ると、15元素のうち、Re, Os, Wの3元素が、ガスが冷却するにつれてまず最初に凝縮し、次に、Ir, Mo, Ru、さらに、Pt, Rh、そしてNi, Co, Fe, Pd, Cr, Auなどの主要元素が凝縮するのがわかる。Gaについては、これらの14元素より、かなり凝縮温度が低い。(b)では、全体的傾向は、 1.0×10^4 atmの場合とほとんど変わらないが、総じて凝縮温度が、75~100 K上昇する。また、この結果は、Sylvester et al. (1990)の計算結果 (全圧= 1.0×10^3 atmでPd以外の13元素および酸化物MoO, WOを考慮して計算)と非常に調和的であることがわかる。これはまた、酸素分圧として、solar valueを仮定した場合、各元素が酸化物として揮散する効果は、それほど大きくないことを示唆しているといえる。

3-phase modelの場合の計算結果を図4-2 (a)全圧= 1.0×10^4 atmの場合、(b)全圧= 1.0×10^3 atmの場合)に示す。1-phase modelの場合と比べると、Cr, Wという体心立方で凝縮する元素が特に遅れて凝縮する。また、この場合、それぞれ別の結晶格子で凝縮する Ir, Mo, Ruについても、1-phase modelの場合と比べると、その凝縮順序が一部あるいは完全に逆転している。図4-2でも、(a)と(b)の全体的傾向は、ほとんど変わらず、(b)は(a)より総じて凝縮温度が、75~100 K上昇する。図4-2(b)も、Sylvester et al. (1990)の計算結果と非常に調和的である。

これらの凝縮計算の結果は、測定結果との比較検討の形で次節以降でまた取りあげるが、

1) Sylvester et al. (1990)自身も指摘しているが、星雲での凝縮のような状況では、同じ結晶格子を持つもの同士が一つの合金をなして他の結晶格子を持つものとは独立して凝縮をする(3-phase model)というのは必ずしも現実的でない

2) Cameronが、1960年代後半に理論的アプローチより、2.8 A.U.(小惑星付近)における星雲の全圧を 10^4 atmと報告して以来、 $10^3 \sim 10^5$ atmの圧力範囲で議論されることが多いが、 10^4 atmが最も隕石の元素存在度に合うとの指摘が多い。ことを考慮して、以下、1-phase modelで全圧= 1.0×10^4 atmの場合の計算結果に基づいて議論することになる。

さらに、4-8および4-9節において、同位体分析の対象元素であるCrおよびRuとの関連から上述の14金属元素(Gaを除く)に、MnあるいはTcを加えた15元素での凝縮モデル計算を行い、各元素の挙動を実験結果との関連から検討した。

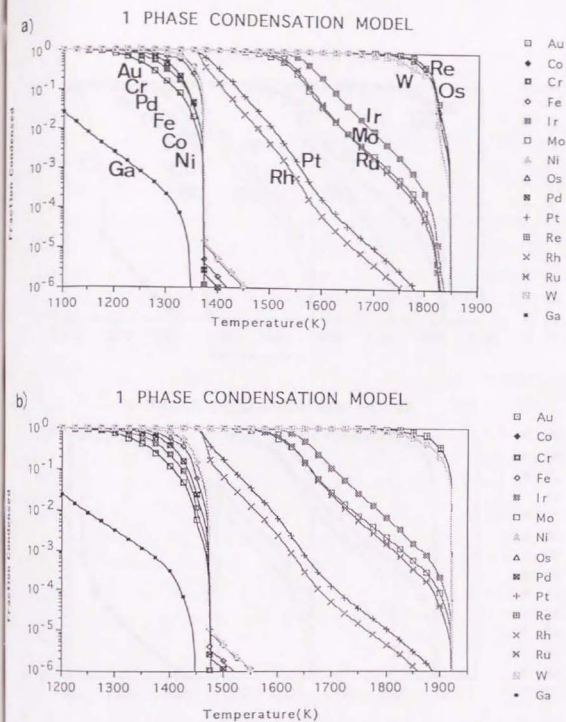


Fig. 4-1. Condensation curves for 15 siderophile elements considering into a common metal alloy [1 phase model] (a) $P_{tot} = 10^{-1} \text{atm}$, (b) $P_{tot} = 10^{-2} \text{atm}$

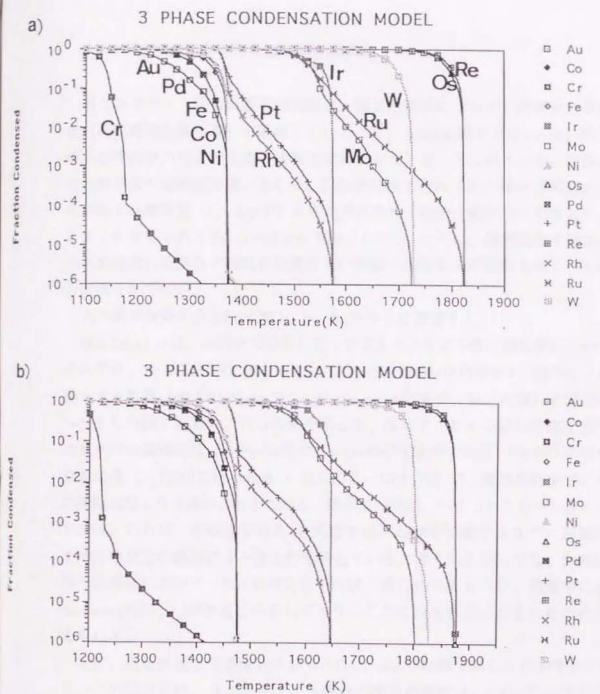


Fig. 4-2. Condensation curves for 14 siderophile elements considering into bcc, hcp, fcc alloys [3 phase model] (a) $P_{tot} = 10^{-4}$ atm, (b) $P_{tot} = 10^{-3}$ atm)
 bcc (body-centered cubic) alloy : Cr, Mo, W
 hcp (hexagonal closed-packed) alloy : Os, Re, Ru
 fcc (face-centered cubic) alloy : Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh

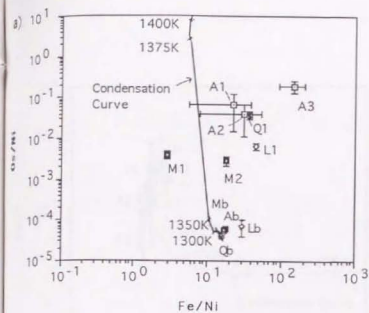
4-1-3 酸不溶残渣中の高温凝縮金属元素

各コンドライト隕石の酸不溶残渣は、隕石の種類によらず、難揮発性親鉄元素（高温凝縮金属元素）が濃縮していること、Allende隕石とMurchison隕石の酸不溶残渣中の白金族元素の濃縮度が異なることは、先に述べたが、両隕石の白金族元素の濃縮度の違いとして、白金族元素とそれぞれの酸不溶残渣の主成分である有機物質（C、Sなど）との化学反応性（吸着や親和性の差など）によることも考えられる（Jovanovic and Reed, 1980）。ただし、凝縮過程や母天体での水質変成の程度など両隕石の成因上の問題に起因する可能性もあり、その原因は明らかでない。

この節では特に白金族元素Os, Ir, Ruを中心に議論する。

図4-3(a), b), c)は、本研究で分析したコンドライト隕石の酸不溶残渣について、それぞれ、Fe/Ni-Os/Ni、Fe/Ni-Ir/Ni、Fe/Ni-Ru/Niの相関を4-2節で行った凝縮モデル計算（全圧=10⁻⁴ atmで、1-phase modelの場合、以下同様）と併せてプロットした図である。これらの図を見ると、各コンドライト隕石の酸不溶残渣の見かけの凝縮温度は、Fe-Ni相やSilicate相が主成分であるバルクの平均的な凝縮温度（～1300℃）より高い（1350℃～1375℃）が、難揮発性元素の個々の凝縮温度よりは低いことがわかる。酸不溶残渣は、いくつかの相から成り立っており、いわば、主成分であるFe-Ni相やSilicate相が凝縮するまでに凝縮したすべての成分の総和のようなものを表していると考えられる。また、大部分の酸不溶残渣において、Fe/Niが大きいのは、後に述べるように、残渣中には、chromite(FeCr₂O₄)が多量に存在しており、ここにFeも多量に含まれるためと考えられる。

次に、白金族同士の濃度比をとったOs/Ir-Ru/Irの形で示したのが図4-4である。この図からは、各コンドライト隕石の酸不溶残渣は、1550℃以下で生成することが伺え、先の結果と矛盾しない。実際、先述したように、各残渣が、いくつかの相から成り立っており、それらの平均的な組成を表していると考えられるため、白金族同士の微妙な分別の議論は難しいが、高温過程における白金族間の大きな分別はあまり起こらなかったと推測される。



□	Allende (CV3)	Ab	Bulk
	A1	HCl/HF res.	
	A2	HCl/HF-HNO ₃ res.	
	A3	HCl/HF-HNO ₃ -HClO ₄ res.	

■	Murchison (CM2)	Mb	Bulk
	M1	HCl/HF res.	
	M2	HCl/HF-HNO ₃ res.	

●	Qingzhen (EH3)	Qb	Bulk
	Q1	HCl/HF res.	

◇	La Criolla (L6)	Lb	Bulk
	L1	HCl/HF res.	

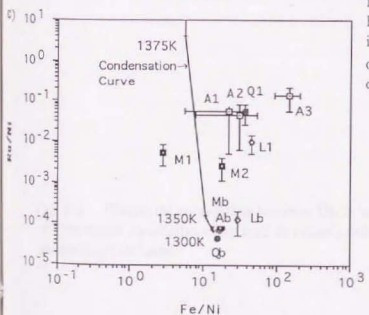
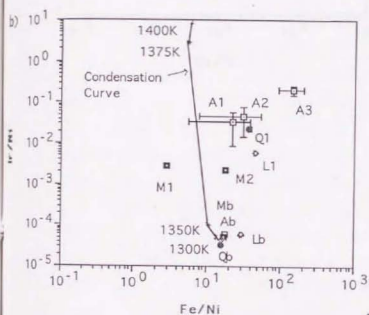
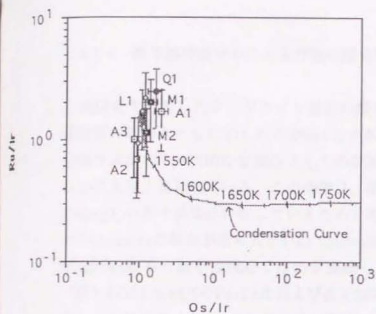


Fig. 4-3. Elemental correlation between Fe/Ni and a) Os/Ni, b) Ir/Ni, c) Ru/Ni in acid residues of chondritic meteorites compared to ratios predicted 1 phase condensation model ($P_{\text{tot}}=10^{-4}$ atm).



□	Allende (CV3)
A1	HCl/HF res.
A2	HCl/HF-HNO ₃ res.
A3	HCl/HF-HNO ₃ -HClO ₄ res.

■	Murchison (CM2)
M1	HCl/HF res.
M2	HCl/HF-HNO ₃ res.

●	Qingzhen (EH3)
Q1	HCl/HF res.

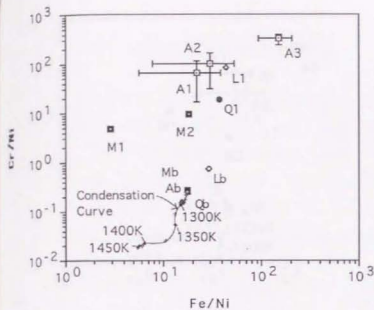
○	La Criolla (L6)
L1	HCl/HF res.

Fig. 4-4. Elemental correlation between Os/Ir and Ru/Ir in acid residues of chondritic meteorites compared to ratios predicted 1 phase condensation model ($P_{\text{atm}} = 10^{-4}$ atm).

4-1-4 酸不溶残渣中のCrおよび他の揮発性元素

本研究で分析したコンドライト隕石の酸不溶残渣のFe/Ni-Cr/Niの相関を凝縮計算の結果とともに示したのが図4-5である。酸不溶残渣中のCrは、高温の星雲ガスからの一次的な金属Crとしての凝縮物では説明がつかず、それよりはるかに大きく濃縮している。この濃縮は、酸不溶残渣中には、Crは、chromite (FeCr_2O_4)の形で多量に存在しているためと考えられるが、これは、酸不溶残渣中のchromiteの割合が最も大きいLa Criolla隕石ほどCrの濃縮度は大きく、またQingzhen隕石の酸不溶残渣ではCrが濃縮していないという本研究の測定結果(図3-1のSEM-EDSのFe/Cr比および表3-1の測定結果参照)からも裏付けられる。エンスタタイト(E)コンドライト隕石には、chromiteが存在しないことは、例えば、Srinivasan *et al.* (1977)にも記述されているが、還元的环境下で生成されたと考えられているQingzhen隕石中には、Crは、daubreelite(FeCr_2S_4)やcaswellsilverite (NaCrS_2)の形で存在することが知られている(Torigoe and Shima, 1993 and references therein)。実際、本研究におけるSEM-EDS分析からも、この隕石の酸不溶残渣中のCrは、daubreelite(FeCr_2S_4)によるものが多いと推察できるが、図3-16に示した測定結果からも、この隕石のCrは、大部分が酸溶解成分に含まれることがわかる。コンドライト隕石の酸不溶残渣中のchromite(FeCr_2O_4)については、Cr同位体分析との関連から4-2-7でまた述べる。

また、Cr以外の中程度の揮発性親鉄元素(図3-3~7の中段)では、Auが、コンドライト隕石の酸不溶残渣においていずれも大きく濃縮しているという特徴がある。先のCrの場合と同様、Fe/Ni-Au/Niの相関を、今回行った凝縮計算の結果とともに示したのが図4-6である。酸不溶残渣中のAuの濃度は、星雲ガスからの一次的な凝縮物やバルクの濃度よりはるかに大きい。これについては、Auは、Feより凝縮温度が高いPtと固溶体をつくりやすいため、Pt-Auの固溶体をなして凝縮したことが考えられる。



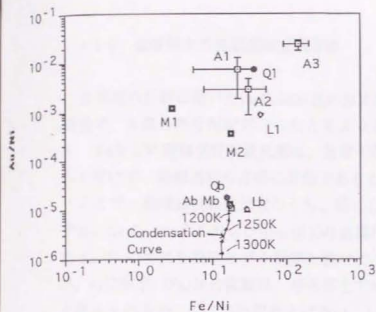
□	Allende (CV3)	Ab	Bulk
	A1	HCl/HF res.	
	A2	HCl/HF-HNO ₃ res.	
	A3	HCl/HF-HNO ₃ -HClO ₄ res.	

■	Murchison (CM2)	Mb	Bulk
	M1	HCl/HF res.	
	M2	HCl/HF-HNO ₃ res.	

●	Qingzhen (EH3)	Qb	Bulk
	Q1	HCl/HF res.	

○	La Criolla (L6)	Lb	Bulk
	L1	HCl/HF res.	

Fig. 4-5. Elemental correlation between Fe/Ni and Cr/Ni in acid residues of chondritic meteorites compared to ratios predicted 1 phase condensation model ($P_{\text{tot}}=10^4$ atm).



□	Allende (CV3)	Ab	Bulk
	A1	HCl/HF res.	
	A2	HCl/HF-HNO ₃ res.	
	A3	HCl/HF-HNO ₃ -HClO ₄ res.	

■	Murchison (CM2)	Mb	Bulk
	M1	HCl/HF res.	
	M2	HCl/HF-HNO ₃ res.	

●	Qingzhen (EH3)	Qb	Bulk
	Q1	HCl/HF res.	

◇	La Criolla (L6)	Lb	Bulk
	L1	HCl/HF res.	

Fig. 4-6. Elemental correlation between Fe/Ni and Au/Ni in acid residues of chondritic meteorites compared to ratios predicted 1 phase condensation model ($P_{\text{tot}} = 10^{-4}$ atm).

4-1-5 金属相中の高温凝縮金属元素

金属相の分析に用いたLa Criolla (L6)およびJilin (H5)は、母天体上での熱変成過程で、元素の再分配が起こったと考えられるが、4-1-1でも述べたようにOs, Ir, Ruなどの難揮発性親鉄元素は、星雲や隕石の形成過程での熱的効果をほとんど受けず、凝縮過程の考察に有効であるとの観点から話を進める。

ここで、難揮発性親鉄元素のうち、特に白金族元素Os, Ir, Ruについて着目する。La Criolla (L6)およびJilin (H5)の金属相のFe/Ni-Os/Ni, Fe/Ni-Ir/Ni, Fe/Ni-Ru/Niの相関を凝縮モデル計算と併せてプロットした図をそれぞれ図4-7a), b), c)に示す (Fe/Niの変動は、母天体上での熱変成過程で、元素の拡散によると考えられるが、ここでは取り上げない。)

星雲ガスからの一次凝縮物の組成にはほほ合う試料もあるが、これより相対的にOs, Ir, Ruが欠如している試料もかなり見られる。難揮発性元素の相対的な欠如は、高温ガスからの初期凝縮物では考えられず、

1) 先に凝縮していたOs, Ir, Ruなどの難揮発性親鉄元素は、Fe-Ni相の凝縮後、これらのgrainに付着して金属粒子を形成すると考えられるが、その際、完全に取り込まれなかったものがある。

2) 母天体上での熱変成過程で、拡散による元素の再分配が起こるが、その際、Feは、金属相 (Fe-Ni相) とケイ酸塩間の拡散が起こりやすいのに対して、難揮発性親鉄元素は、拡散の影響が小さい。このため、難揮発性親鉄元素の金属相に占める濃度が、相対的に大きくなったり、小さくなったりする。などが考えられる。

実際、難揮発性親鉄元素が大幅に濃縮あるいは欠如したような試料が見られなかったこと、これらの元素相互間の分別もあまり見られなかったことから、凝縮過程、母天体上での熱変成過程のいずれの過程を考えるにしても、今回の金属相試料中の難揮発性親鉄元素の存在度パターンは、これらの元素の金属相 (Fe-Ni相) への取り込みのゆらぎによると考えるのが自然である。

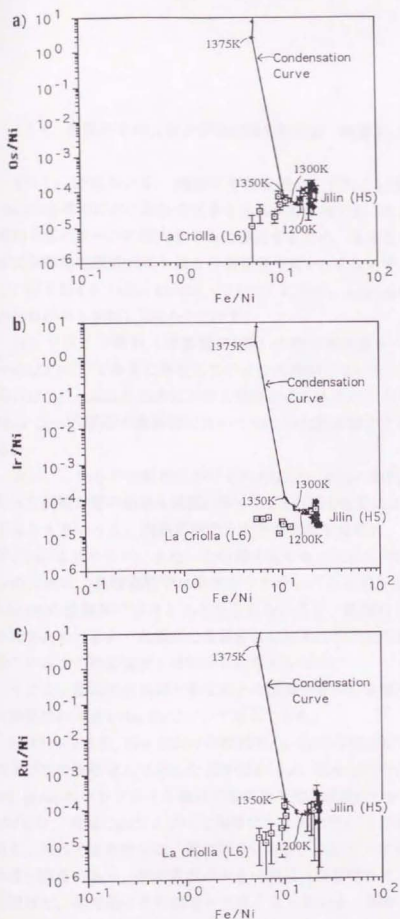


Fig. 4-7. Elemental correlation between Fe/Ni and a) Os/Ni, b) Ru/Ni, c) Ir/Ni in metal phases of La Criolla(L6) and Jilin(H5). (Condensation curves ($P_{\text{int}}=10^{-4}\text{atm}$) are also shown.)

4-1-6 金属相中のCrおよび他の揮発性元素：熱変成に対する考察

図3-11, 12において、2種類の平衡普通コンドライト隕石[La Criolla (L6)/Jilin (H5)]の金属相におけるCrの大きな欠如が特徴的であったが、今回分析した金属相の元素パターンの傾向をさらに検討するため、主要な中程度の揮発性親鉄元素に難揮発性親鉄元素で最も分析精度の良いIrを加えて、CIおよびNiで規格化した図を図4-8 (a) La Criolla, b) Jilin) に示す。Allendeの金属相について行った分析結果も同様に図4-8c) に示す。

コンドライト隕石(炭素質/普通)の酸不溶残渣中には、Crは、chromite (FeCr_2O_4)の形で多量に存在しているため濃縮していること、さらにLa Criolla隕石は、chromiteの残渣に占める割合がより大きいことを前に述べたが、これはLa Criolla隕石の金属相においてはCrの欠如が顕著であることと整合的である。

次に、これらの金属相におけるFe/NiとCr/Niとの相関を図4-9に示す(今回行った凝縮計算の結果も同図に示す)。Fe/Niの変動に比べ、Cr/Niの変動は、かなり大きいうえ、両隕石間でも大きな差異が見られ、その比はLa Criollaの方がJilinより小さい。また、この図を見ても、これらの隕石の金属相におけるCrの欠如は、凝縮過程では説明がつかないことは明らかである。Crの欠如がAllendeの金属相ではほとんど見られないこと、鉄隕石では非常に大きいことを考えあわせると、各隕石の金属相におけるCrの欠如の程度は、それぞれの隕石のバルクの熱変成度と対応すると考えられる。

そこで、隕石の金属相と熱変成との関係をさらに考察するため、Crよりさらに揮発性の大きいAu, Gaについて考えてみる。

La Criolla (L6), Jilin (H5)の金属相のAu, Gaの存在度をIr, Co, Feとともに、CIおよびNiで規格化して示した図が図4-10a), 図4-10b)である。また、いくつかのL groupのコンドライト隕石の金属相の化学組成についての文献値(Rambaldi, 1976)を、同様にCIおよびNiで規格化した図を図4-11に示す。これらの図を見ると、他の元素の傾向は、概ね似ているが、Gaについては、岩石学タイプによる差が顕著であり、熱変成度の大きい隕石(岩石学タイプの大きい隕石)の金属相ほど、相対的にその濃度が大きくなっている。Gaは、図4-1からわかるように、全圧=10⁻⁴atmの時には、主成分であるFe-Niを含め、他の14元素が凝縮し終わる1100℃でも、ほとんど固相に凝縮しておらず(～3%程度)、その揮

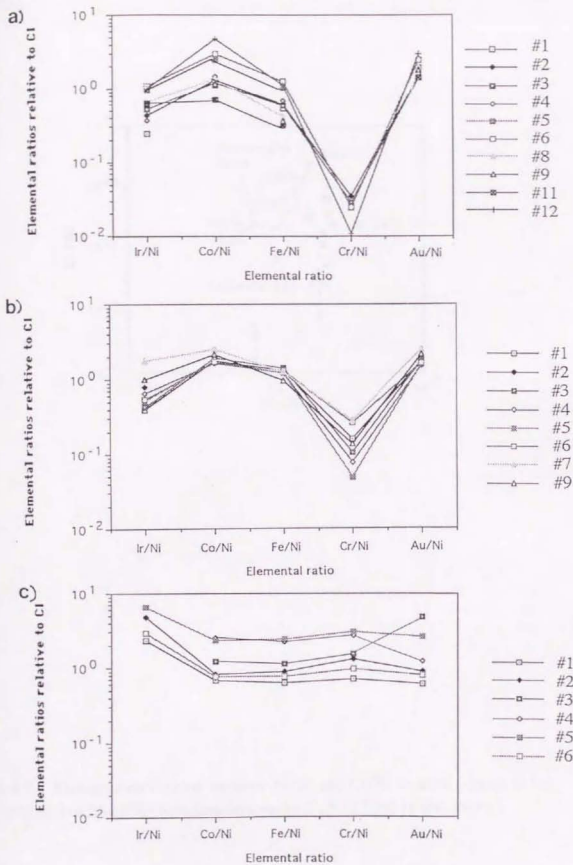


Fig. 4-8. Comparison between elemental ratios for Ir/Ni, Co/Ni, Fe/Ni, Cr/Ni and Au/Ni in metal phases of a) La Criolla (L6), b) Jilin (H5), c) Allende (CV3) relative to CI chondrites. Elemental ratios are plotted in order of volatility of a numerator.

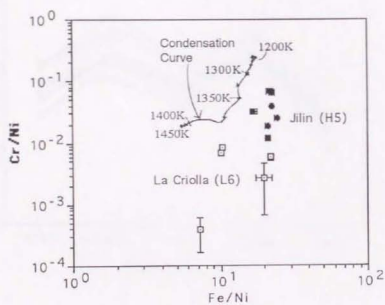


Fig. 4-9. Elemental correlation between Fe/Ni and Cr/Ni in metal phases of La Criolla(L6) and Jilin(H5). (Condensation curve ($P_{\text{tot}}=10^{-4}\text{atm}$) is also shown.)

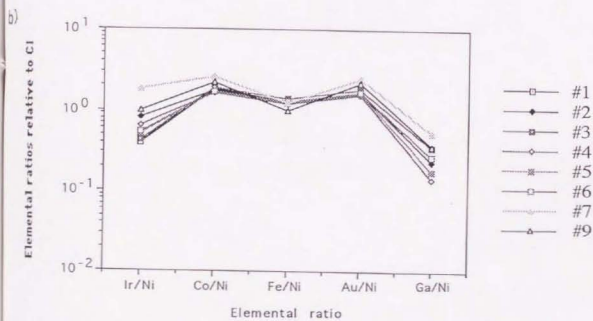
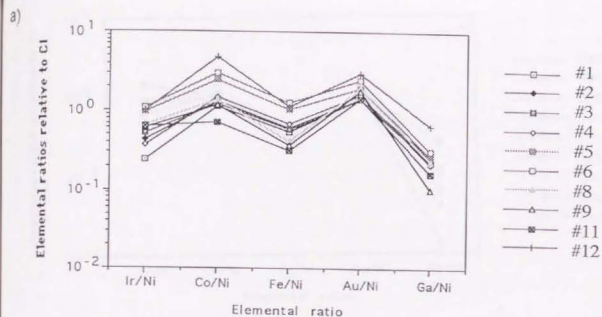


Fig. 4-10. Comparison between elemental ratios for Ir/Ni, Co/Ni, Fe/Ni, Au/Ni and Ga/Ni in metal phases of a) La Criolla (L6), b) Jilin (H5) relative to CI chondrites. Elemental ratios are plotted in order of volatility of a numerator.

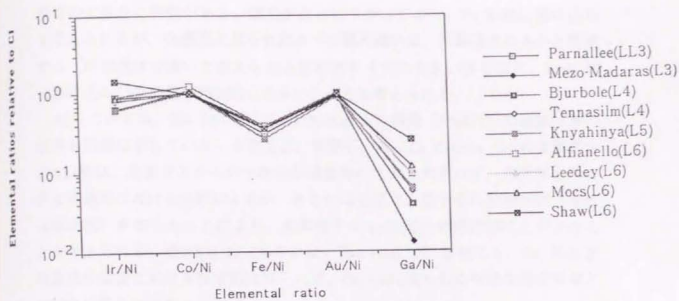


Fig. 4-11. Comparison between elemental ratios for Ir/Ni, Co/Ni, Fe/Ni, Au/Ni and Ga/Ni in metal phases of Allende(CV3) relative to CI chondrites. Elemental ratios are plotted in order of volatility of a numerator.

発性の大きさに特徴がある。温度がさらに下がってから、Fe-Ni相に溶け込むと考えられるが、Ga濃度に見られたタイプ間の違いは、冷却速度の大小と関連する（冷却速度が遅いと考えられる岩石学タイプの大きい隕石ほど、Fe-Ni相に溶け込んだGaの量が相対的に大きい）ことも考えられる。

Auについては、図4-12に示したFe/Ni-Au/Niの相関（今回行った凝縮計算の結果も同図に示している）を見ると、両隕石、特にLa Criolla (L6)の金属相中のAu/Niは、星雲ガスからの一次的な凝縮物の比より大きい。母天体上での熱変成過程における拡散によるか、あるいは低温で、若干のFeが酸化物（または硫化物）を作ったことにより、金属相中のAuの割合が相対的に上がったことも考えられる。図4-8a, b)（あるいは、図4-10a, b)）を見ても、Fe, Niなどの主成分元素との大きな分別は見られず、Cr, Gaに見られた明確な熱変成度との対応は見られなかった。

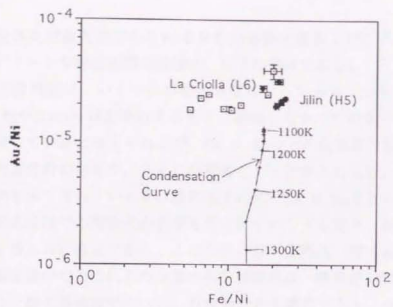


Fig. 4-12. Elemental correlation between Fe/Ni and Au/Ni in metal phases of La Criolla(L6) and Jilin(HS). (Condensation curve ($P_{\text{tot}} = 10^{-4}$ atm) is also shown.)

4-1-7 本節のまとめおよび同位体分析との関連

同位体比対象元素であるRuを含む白金族元素およびCrの隕石中における存在パターンや存在形態の特徴は、以下の通りである。

酸不溶残渣は、いくつかの相から成り立っており、いわば、主成分であるFe-Ni相やSilicate相が凝縮するまでに凝縮したすべての成分の総和のようなものを表していると考えられるが、Os, Ir, Ruなどの白金族元素の濃縮も見られたし、元素分析の結果や、さらには凝縮モデル計算との比較、検討から初期高温凝縮物を多く含むといえる。凝縮温度の高いOs, Ir, Ruなどの白金族元素は、太陽系形成段階での均質化の影響を受けにくいこともあり、高温であった初期の情報を得るのに有用である。このため、酸不溶残渣（特に始源隕石）など初期高温凝縮物中でのこれらの元素の同位体組成は、興味深い測定対象といえる。

一方、酸不溶残渣中のCrは、化学組成から類推すると、chromite(FeCr_2O_4)に近い形で多量に存在している。熱変成度の大きいLa Criolla隕石では、酸不溶残渣中のchromiteの割合が大きく、金属相における欠如が顕著である。一方、Allende隕石では、酸不溶残渣中に、Crは濃縮しているものの、La Criolla隕石ほど大きくなく、また金属相における欠如も小さい。このようにコンドライト隕石中のCrの存在形態は、熱変成度すなわち拡散による元素再分配と大きく関連している。酸不溶残渣中のchromiteは、高温の星雲ガスからの金属Crとしての一次的な凝縮物では説明がつかず、spinel (MgAl_2O_4)などと固溶相をなして凝縮することも考慮する必要があるが、これについては、4-2-7で詳しく述べる。こうした面からも、種々の隕石物質のCr同位体組成は、その成因を探るうえで興味深い測定対象といえるし、特に、熱変成度の小さい始源隕石の酸不溶残渣などでは、太陽系初期のCrの挙動を探るのに重要となりうる。

4-2 隕石試料のCr同位体組成から見た原始太陽系星雲の進化

4-2-1 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ vs. $\epsilon^{54}\text{Cr}$ プロット

隕石試料のCr同位体組成(表3-9、図3-17)における $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ との相関を図4-13に示す。これを見ると、全体的に、 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ は逆相関の傾向が見られた。また、Allende隕石やMurchison隕石においても、酸不溶残渣は、溶解成分に比べて、 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ が大きく $\epsilon^{53}\text{Cr}$ が小さい傾向にある。さらに、Qingzhen隕石試料では、有意と考えられる ^{54}Cr の過剰が検出され、 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ が若干低い傾向がある。図4-13に見られる本研究のCr同位体組成の特徴を検討する前に、Cr同位体に関連する核合成過程およびこれまで報告されてきた隕石試料のCr同位体に関する研究結果とその解釈について説明する。

4-2-2 Cr同位体に関する過去の研究

序論でも述べたように、Cr同位体分析が、星の核合成過程や消滅核種 ^{53}Mn の壊変との関連から注目されたのは近年である。1984年にBirck and Allegre (1984)は、初めてAllende隕石中の包有物から ^{54}Cr の過剰を発見した。彼らは、同試料において ^{53}Cr の若干の欠如があることも指摘しており、さらに翌年 ^{53}Cr の同位体比変動は、Mn/Crの化学組成と密接に関連していることを報告している。そして、そのデータの平均値から、Allende隕石の内包物の初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比を $(4.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$ と見積もっている(Birck and Allegre, 1985)。なお、この $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比については ^{53}Mn の壊変からでは説明がつかず、初期のCr同位体不均質やMn/Crの分別を考慮しなければ説明がつかない値であるという指摘もある(例えば、Lee, 1986; Harper and Wiesmann, 1992)。これらのAllendeの包有物のデータは、その後、若干の再測定などを行い、Birck and Allegre (1988)に再掲されている。この結果を $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ との相関の形で図4-14に示す。彼らは、 ^{54}Cr の過剰を生成しうるプロセスのうち、他の核種の生成を同時に考慮すると、中性子過剰の熱平衡過程(超新星の噴出物の最も内部で電子捕獲により中性子過剰になった領域において、重点的に中性子過剰の同位体を生成する過程)のみが、このAllendeの包有物のデータに合うと説明している。また、 ^{53}Cr の欠如は、これらの包有物が、初期太陽系に存在していた消滅核種 ^{53}Mn が完全に壊変する以前に形成されたことによると考えている。

中性子過剰の熱平衡過程については、Hartmann(1985)らの理論的研究があ

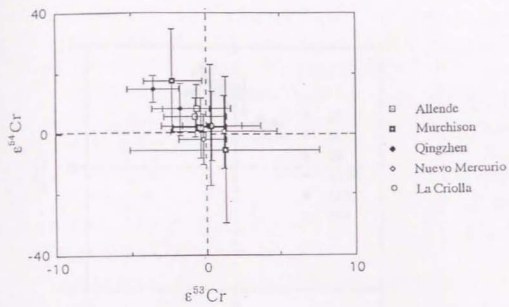


Fig. 4-13. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of some chondrite meteoritic samples in this work.

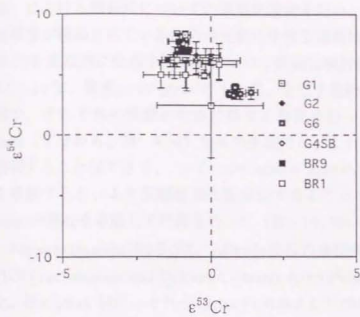


Fig. 4-14. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Allende inclusions based on the data of Birck and Allegre (1988).

る。Hartmannらは、統計的熱平衡状態(NSE)での超新星噴出物(中性子過剰領域)における核合成についての理論的研究を行い、特にAllendeのCAIで同位体比異常が検出されているFe近傍元素の中性子過剰核(^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{54}Cr , ^{58}Fe , ^{64}Ni など)を重点的に生成する機構について詳細に検討を行った。彼らは、温度 $T=3.5 \times 10^9 \text{K}$ 、密度 $\rho=10^7 \text{g/cm}^3$ のもとで、中性子過剰パラメーター $\eta=0\sim 0.3$ の範囲で、それぞれの核種の生成に関する計算を行った。さらに、単一のstellar zone(すなわち、単一の η)からの生成では、これらの同位体比異常を完全に説明することはできず、いくつかのstellar zoneからの混合(Multi-zone mixing)を考慮すると、より実験結果と整合的であることを示し、 $\eta < \eta_{\text{max}}$ のすべてのzonesの混合を考慮して計算を行った(図4-15, 表4-4)。

Papanastassiou(1986a)は、Allende隕石の典型的な内包物(non-FUN)およびFUN(Fractionation and Unknown Nuclear effect)内包物のCr同位体比測定を行った。図4-16a, b)に、それぞれnon-FUNおよびFUNの $e^{53}\text{Cr}$ と $e^{54}\text{Cr}$ との相関を示す。non-FUN内包物においては、 ^{54}Cr の過剰および ^{53}Cr の若干の欠損が見られ、Birckらの主張を再確認している。また、FUN内包物では、non-FUN内包物よりも ^{54}Cr の異常がより大きい特徴を持つ。

彼らは、これらの試料で見られたCr同位体組成のパターンを、normalな同位体成分にexoticな成分が加わったという考えに基づき、exoticな成分についての説明を試みた。FUN内包物中のEK-1-4-1における ^{54}Cr の過剰は、他のFe近傍元素の中性子過剰核(^{48}Ca , ^{50}Ti)にも同様の傾向が見られることから、中性子過剰の熱平衡過程で合成されたexoticな成分が優先的に加わったことによると解釈している。一方、FUN内包物中のC-1における ^{54}Cr の欠如は、exoticな成分として、中性子過剰核 ^{54}Cr が、参照同位体 ^{52}Cr をはじめ他の同位体に対して著しく欠如した成分を考慮している。あるいは、C-1におけるCr同位体組成のパターンを、仮に、太陽系の初期物質に特徴的な傾向であるとすると、太陽系の通常の同位体組成やEK-1-4-1の組成は、その後、中性子過剰核に富んだ多くのexoticな成分の付加が必要であると主張している。

Papanastassiou and Brigham (1989)は、その後、Allende隕石中のpurple spinel-rich inclusions (BG82HB1, BG82DH8)において、C-1よりさらに大きな ^{54}Cr の欠如を検出しているが、この結果も図4-16b)に示す。この試料についても、 ^{48}Ca , ^{50}Ti という他のFe近傍元素の中性子過剰核にも同様の欠如が見られることから、中性子過剰核が著しく欠如したexoticな成分の存在を示唆している。

また、Allendeの包有物に見られる ^{53}Cr の欠如は、Birck and Allegreと同様、

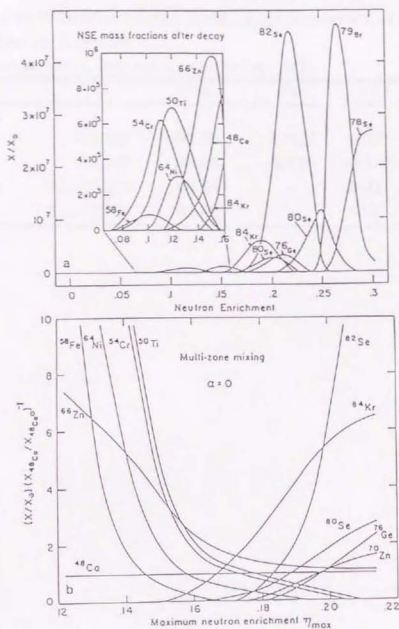


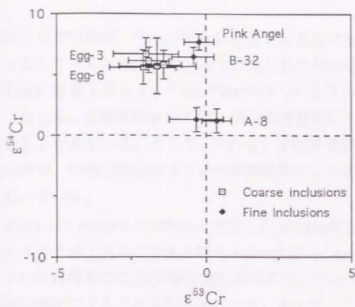
Fig. 4-15. Neutron-rich equilibrium nucleosynthesis (Figure after Lee, 1988 which originally appeared in Hartmann et al. 1985).

- Enhancement factors of nuclides as a function of the neutron excess η for the source zone.
- Enhancement factors relative to that of ^{48}Ca for material from the mixing of multiple zones (at equal weights) with $\eta < \eta_{\text{max}}$ as a function of η_{max} .

Table 4-4 Normalized NSE(nuclear statistical equilibrium) abundances at $T_9=4$ (4×10^9 K).
 (normalized by $^{48}\text{Ca} \equiv 1.00$)
 (after Hartmann et al., 1985 and compiled by Lee, 1988)

Nucleosynthesis		^{48}Ca	^{52}Cr	^{53}Cr	^{54}Cr
n-rich equilibrium					
Single zone	$\eta=0.128$	$\equiv 1.00$	0.0826	0.0808	8.39
	$\eta=0.147$	$\equiv 1.00$	0.0368	0.0710	0.183
Multi-zone mixing	$\eta_{\text{max}}=0.159$	$\equiv 1.00$	-	0.03	2.5
	$\eta_{\text{max}}=0.195$	$\equiv 1.00$	-	0.03	0.3

a)



b)

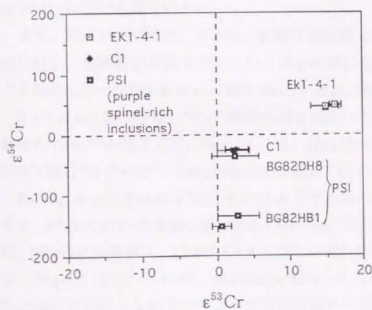


Fig. 4-16. a) $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Allende non-FUN inclusions based on the data of Papanastassiou (1986). b) $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Allende FUN based on the data of Papanastassiou (1986) and purple spinel-rich inclusions on the data of Papanastassiou and Brigham (1988).

これらの包有物が、 ^{53}Mn が完全に壊変する以前に形成されたと考えると説明がつくとしている。一方、EK-1-4-1に見られた ^{53}Cr の過剰は、仮に消滅核種 ^{53}Mn の壊変に起因させると、 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}=4\times 10^{-4}$ となるが、その過剰の大きさから、むしろ、太陽系において $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ が実質的に不均質であることを示すものであると考えている。そして、 ^{53}Cr は、中性子過剰の熱平衡過程では合成されないで、中性子過剰の小さい熱平衡過程により合成された成分の証拠となると述べている。

Birck and Allegre (1988)は、先述したAllende隕石の内包物のデータのほか、エンスタタイトコンドライト隕石 Indarch (E4)、石鉄隕石 Eagle Station (パラサイト) の高精度のCr同位体測定の結果から、 ^{53}Cr の同位体比変動は、消滅核種 ^{53}Mn の壊変によることを明らかにした。そして、これらのデータから、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比として、Indarch隕石で $(1.09\pm 0.24)\times 10^{-6}$ 、Eagle Station隕石で $(2.3\pm 0.3)\times 10^{-6}$ を得ている。

また、同グループでは、その後、数種の炭素質コンドライト隕石中のCr同位体分析を、段階酸処理法を用いていくつかの相に分け、C1からC4にいたるまで系統的に行った(Birck *et al.*, 1990; Rotaru *et al.*, 1992)。

Birck *et al.*(1990)では、 ^{53}Cr の同位体測定結果のみに限定して議論しており、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比として、Orgueil (C1) 隕石で $\sim 2\times 10^{-6}$ 、Muchison/Murray (CM2) 隕石で 1.2×10^{-6} 、Karoonda (CK4) 隕石で $(0.6\sim 3.5)\times 10^{-6}$ を得ている。

Rotaru *et al.*(1992)によるC1からC4タイプそれぞれのCr同位体組成の測定結果を、 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ の相関の形で図4-17a)~d)に示す。彼らも指摘しているように、 ^{54}Cr の正の異常は、C1からC4タイプのいずれにも存在するが、その最大値は、Orgueil (C1) $\sim 100\epsilon$ 、Muchison/Murray (CM2) $\sim 27\epsilon$ 、Felix (CO3)/Coolidge (CV4) $\sim 2.8\epsilon$ というように岩石学的タイプが増加するにつれ、大幅に減少する傾向が見られる。彼らは、この傾向について、隕石母天体における二次変成の効果によると考えている。また、C1/CM2では、同じ隕石の異なる相で、正と負の両方の異常が検出されており、 ^{54}Cr の濃縮は、CM2ではfraction5 (refractory phases) で特に大きいのに対し、C1では、fraction5よりfraction4 (silicate phases) でさらに大きい。一方、負の異常は、C1/CM2のfraction1, 2 (酸に容易に可溶性成分)に見られている。また、 ^{53}Cr の異常は、 ^{54}Cr の異常より小さく、最も大きい ^{53}Cr の過剰は、Mnの濃縮した相に見られる(図に示した他、Karoondaのfraction2では、 $\sim 24\epsilon$ という ^{53}Cr の正の異常を示すものもある)。彼らは、炭素質隕石中に見られたCr同位体比異常について、次のような過程によ

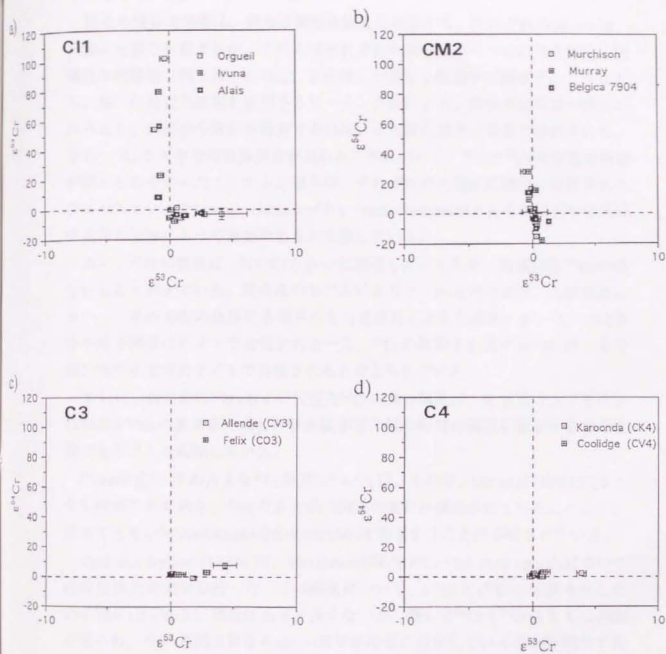


Fig. 4-17. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of some carbonaceous chondrites (a) C11, b) CM2, c) C3 and d) C4 | based on the data of Rotaru *et al.* (1992).

ると考えている。

異なる核合成事象は、異なる同位体組成を生成する。それぞれのsourceは、同様の元素を生成するが、これらはそれぞれの核合成サイトにおける特定の物理化学的環境（例えば、C/O比）を反映した異なる鉱物中で凝縮する。すなわち、単一の特定の鉱物を溶解するリーチング法により、同位体比異常が検出されうるし、同位体分布が不均質であれば、正と負の両方の異常が検出される。また、 ^{54}Cr の大きな同位体異常が見られた相において、 ^{50}Ti や ^{58}Fe の有意な異常が認められなかったことから、彼らは、それぞれの元素が鉱物中に分配されるプロセスといった"cosmic chemistry"が、"nucleosynthesis"とともに隕石中の同位体異常の理解にとって重要であると主張している。

次に、 ^{53}Cr の異常は、Mn/Crと大いに関連しているため、消滅核種 ^{55}Mn の寄与によると考えている。核合成のモデルによると、Fe近傍元素は、大質量星において、その寿命の最後で生成される（超新星による生成物）が、 ^{54}Cr が大きな中性子密度のサイトで合成される一方、 ^{53}Cr の異常を生成する ^{53}Mn は、より低い中性子密度のサイトで合成されると考えられている。

さらに、短寿命の ^{53}Mn および安定な ^{54}Cr の間の関連は、炭素質コンドライトの形成と ^{54}Cr の異常を生成した核合成事象の間の時間的関連を確立する点で重要であることを指摘している。

Orgueil (C11) 中の大きな ^{54}Cr 異常については、その後、Ott *et al.* (1994)によっても確証されており、やはり正と負の両方の異常が検出されていることから、少なくとも2つのanomalousなCrのcarriersが存在することが示唆されている。

East and Ireland (1989) は、Murchison隕石中のCr-rich pink spinelsについてCr同位体比の測定を行った。この結果について、 ^{52}Cr と ^{54}Cr の相関を示したのが図4-18である。精度はあまり良くないが、概して ^{53}Cr も ^{54}Cr もともに過剰が見られ、その過剰は異なるspinel間で不均質に分布しているのが特徴的である。 ^{53}Cr の過剰は仮に ^{53}Mn の壊変に起因させるとspinals中の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比は、 $0 \sim 4 \times 10^{-3}$ と大きく変動した分布となり、Papanastassiou and BrighamのAllende隕石中のpink spinelの結果と考え合わせても、彼らは、今回の結果について、 ^{53}Mn の明白な証拠というより、隕石物質や初期太陽系には、Cr同位体が不均質に分布していると考えるほうが自然であると結論づけている。

その後、Simon *et al.* (1994)も、Murchison隕石中のChromian spinelsについてCr同位体比の測定を行っているが、この結果も同時に図4-18に示す。ここでは、これらのspinals中のCr同位体組成は、通常のCr同位体組成と誤差の範囲で

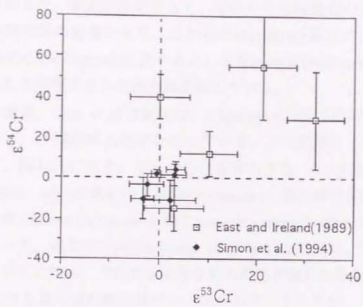


Fig. 4-18. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Murchison spinels based on the data of East and Ireland (1989) and Simon *et al.* (1994).

一致しており、AllendeのCAIで見られたような固有のCr同位体比異常は、認められなかった。測定誤差が大きく、今後さらに再測定の必要はあるが、同試料の酸素同位体の結果からも、これらのMurchison隕石のChromian spinelsは、AllendeのCAIsのspinelに比べると、よりnormal (well-mixed) なreservoirから形成されたと解釈できると彼らは主張している。

また最近、Loss et al. (1994)は、Vigarano (CV3)の4つのrefractory inclusionsについて、Cr同位体比測定を行っている。この結果を、 $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ の相関図として、図4-19に示す。これらの包有物のうち、3つ(USNM 1623-2, 1623-3, 1623-8)は、Allende隕石の大部分のinclusionsと似た同位体組成を持つことから、大部分のAllende inclusionsと同じisotopic reservoirsから形成されたと推定している。一方、残りの1つのinclusion (USNM 1623-5)は、 ^{54}Cr に負の異常が検出され、さらに ^{48}Ca 、 ^{50}Ti にも大きな負の異常が見られるなど、AllendeのFUN包有物のC1と良く似た同位体パターンを示す。ところが、USNM 1623-5とC1では、主成分元素をはじめ、微量元素も非常に異なる濃度を示すため、同位体パターンが似ているのは、初期太陽系に同位体的に異なるreservoirsが存在していたことを示すものだと、彼らは主張している。

LugmairなどのLa Jollaグループは、ここ数年、分化した隕石であるangrites (LEW 86010, Angra dos Reis)やeucrites (Chervony Kut [CK], Juvinas [JUV])を用いて、Mn-Cr同位体系進化に基づいた初期分化のタイムスケールに関する研究を行い、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比として、angritesで $(1.29 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ 、CKで $(3.6 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ 、JUVで $(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ を得ている (Lugmair et al., 1992, 1994a, b)。すなわち、これらの分化した隕石間でも、 $\sim 5.5\text{My}$ というわずかな形成年代の違いがある(eucritesは、angritesよりも $\sim 5.5\text{My}$ 形成年代が古い)こと、さらにこれらの分化した隕石の $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比が、地球の値より大きいことを指摘している。

彼らは、ごく最新の論文 (Lugmair et al., 1995)で、現在の地球における低い $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比が、Crに対するMnの欠如によるとすると、その欠如は、微惑星集積時に起こったものか、あるいは太陽系に ^{53}Mn が動径方向に不均質に分布していたことによるものかという問題提起を行い、コンドライト隕石が、地球や分化した隕石の究極のbuilding blocksであることから、コンドライト隕石にこれらの問題を解く鍵があると考えた。

彼らは、こうした観点から、2種の普通コンドライト隕石 [Dimmit (H3.4), Plainview (H5)]について、Cr同位体比測定を行い、これらのコンドライト隕石

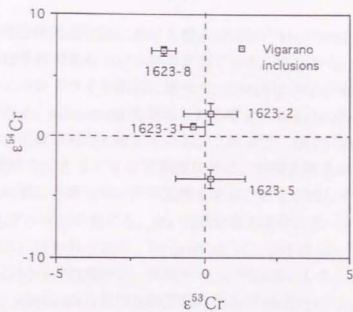


Fig. 4-19. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Vigarano inclusions based on the data of Loss *et al.* (1994).

のMn-Cr同位体系進化図における傾き(初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比)は等しく、anritesとともほぼ平行であるという結果を得ている。すなわち、地球は、コンドライト隕石やエコンドライト隕石に比べて、 ^{53}Mn がかなり少なく、地球の主要部分は、おそらく、achondritesを形成したと考えられるchondritic materialとは異なる物質から形成されたと考えている。これより、1AUにおける ^{53}Mn の欠如は、Mnの揮発性の大きさによる可能性以外に、初期太陽系において、 ^{53}Mn が動径方向に不均質に分布していた可能性もあることを示唆している。

La Jollaグループの他にも、Mn-Cr同位体系進化に基づいた研究は、ここ数年内にも盛んに行われており、Nyquist *et al.* (1994) は、同じくanrites LEW 86010のCr同位体組成から、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比として、 $(1.44 \pm 0.07) \times 10^{-6}$ を見積もり、Allende隕石の内包物[初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比 $= (4.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$]の形成後、 $18.2 \pm 1.7\text{My}$ にCr同位体について閉じたと述べている。また、Endress *et al.* (1994) は、Ivuna(CI1)についてCr同位体比測定を行い、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比 $= 2 \times 10^{-6}$ を得ており、この隕石は、Allende隕石の内包物[初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比 $= (4.4 \pm 1.0) \times 10^{-6}$]の形成後、 $16.5 \pm 1.7\text{My}$ に形成されたたと述べている。また、El Goresy *et al.* (1992) は、イオンマイクロプローブにより、4つのエンスタタイトコンドライト隕石 MAC 88136, 88184, 88180 (EL3), Indarch (EH4)のCr同位体比測定を行い、MAC 88136, 88184, 88180 (EL3)の構成成分では、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比が、 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ となるのに対し、Indarch (EH4)の構成成分では、 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ という結果を得ている。

以上見てきたように、これまで隕石物質中に見られている ^{53}Cr の異常は、一般に核合成過程(中性子過剰の熱平衡過程)による不均質に起因すると考えられている。すなわち、異なる核合成生成物を担った異なるタイプの前駆物質の"reservoir"から、そのような試料が形成されたことによると考えられている。

一方、隕石物質中に見られている ^{53}Cr の異常は、基本的には、消滅核種 ^{53}Mn の寄与の差によると考えられており、その異常の程度および試料中のMn/Cr比から、初期の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比や試料の形成年代に関する情報を得ている。ただし、始源炭素質隕石の内包物などで見られる ^{53}Cr の異常は、 ^{53}Mn の壊変に起因させるだけでは説明がつかず、隕石物質や初期太陽系には、Cr同位体が不均質に分布しているという考えも多い。

ただし、 ^{53}Cr および ^{54}Cr の両方に過剰が見られた試料は、 ^{50}Cr の過剰があると考えることによっても説明がつかず。これは、こうした試料の多くが、 ^{53}Cr と ^{54}Cr との相関図において、勾配がほぼ2の直線上に位置することから伺える。

すなわち、これまでのCr同位体比研究において、異常が見られたパターンをまとめると、1) 核合成過程に起因した ^{54}Cr の異常 2) 消滅核種 ^{55}Mn の寄与の差による ^{53}Cr の異常 3) ^{53}Cr および ^{54}Cr の過剰 (^{50}Cr の過剰によると考えることも可能)がある。また、明確に指摘している例はないが、 $e^{53}\text{Cr}$ と $e^{54}\text{Cr}$ の逆相関は、Allende隕石の内包物(図4-14、図4-16a)参照)や、Vigarano隕石の内包物(図4-19参照)でも見られている。こうした点をふまえて、本研究のCr同位体組成の結果について考察する。また、上記に述べた以外の核合成、s-過程などの可能性も検討する。

4-2-3 Qingzhen隕石のCr同位体比とEコンドライト中の高温凝縮物

初期高温凝縮物と ^{54}Cr 変動の関連性について検討する前に、有意と考えられる ^{54}Cr の過剰が検出されたQingzhen隕石について述べる。この結果は、従来、炭素質隕石で発見されていた星の核合成過程に起因した ^{54}Cr の不均一(過剰)が、エンスタタイト(E)コンドライト隕石であるQingzhen隕石にも残存していた可能性を意味し、この隕石が形成されたとされる原始太陽系星雲の極めて還元的な領域に、局所的なCr同位体の不均一成분이存在していたことを示唆している。特に、 ^{54}Cr の過剰が検出された試料が、酸不溶残渣でなく、酸可溶成分であることが注目される。酸可溶成分の ^{54}Cr の過剰としては、Rotaru *et al.* (1992)のC11隕石(Orgueil, Ivuna, Alais)で検出されている。先述したように、これらの隕石では、 ^{54}Cr の濃縮が、fraction 5 (refractory phases)よりもfraction 4 (silicate phases)に最も大きく見られている。そこで、図4-17a)に示したRotaru *et al.* (1992)のC11隕石の測定結果に、本研究のQingzhen隕石の結果を同時にプロットしたのが図4-20である。この図を見ると、 $e^{53}\text{Cr}$ の誤差が大きいものの、 ^{54}Cr の過剰のend memberとして、Orgueilのfraction 4 (silicate phases)を考えることができる。すなわち、Orgueil隕石などにおいて、 ^{54}Cr の過剰を引き起こしたような ^{54}Cr の濃縮したhost phaseが、Qingzhen隕石の測定した試料領域に含まれていたことが考えられる。

^{54}Cr の濃縮したhost phaseの別の可能性として、Qingzhen隕石に、Eコンドライト特有の還元的環境下で生成されたと推測される酸可溶性異質なCrを含む鉱物が含まれていたことも考えられる。

一般に、Eコンドライト隕石が、非常に還元的な状態にあるのは、これらの隕石が、普通(O)コンドライト隕石や炭素質(C)コンドライト隕石に比べて高いH/OあるいはC/Oを持った星雲で形成されたことを示唆している(例えば、

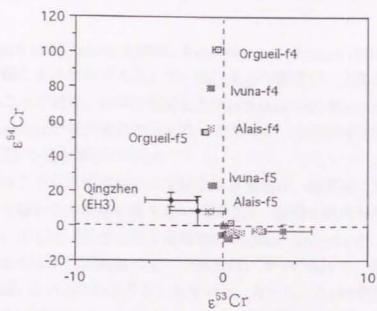


Fig. 4-20. $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of Qingzhen in this work and CI1 chondrites based on the data of Rotaru *et al.* (1992).

Kallemeyn and Wasson, 1986)。Kallemeyn and Wasson(1986)は、これらの比の分別を起こすメカニズムとして、(1) H_2O の凝縮が、太陽からの距離が遠い領域で起こった結果、 H/O が増加した(Baedecker and Wasson, 1975による説)(2) dust/gasが場所的に大きくなったために、 C/O が増加した(Larimer, 1968による説)などを挙げている。

彼らはこうした観点から、原始太陽系星雲は、場所的に不均質であると推測され、太陽からの距離が最も近い領域では、極端な組成が期待されると主張している。そして、星雲に至る星間雲のfragment precursorが、種々の特徴を持っているとすると、回転軸の近くの部分は、ややC-richで、より角運動量の大きい部分は、O-richになりうるとしている。さらに、C-rich物質は、Zuckerman *et al.* (1986)、Zuckerman and Aller (1986)の研究によれば、主として、赤色巨星および惑星状星雲の星から星間に入り込んだと考えられるのに対し、O-rich物質は、超新星起源と考えられるため、星間雲における C/O のばらつきが期待されると結んでいる。

Lattimer *et al.* (1978)は、炭素/酸素比 >1 であるような還元的な領域について元素・鉱物の凝縮の計算を行った。これによると、Eコンドライト隕石が形成されたような原始太陽系星雲の還元的な領域では、TiC, C, SiC, Fe_3C , AlN, CaSなどが高温で凝縮する鉱物であることがわかる。彼らは、これを発展させて、これらの鉱物は、Eコンドライト隕石において、presolar grainsになりうることを提唱している。

これらの鉱物のうち、CaSは、酸に可溶性な鉱物であるし、また、CAIsに含まれるperovskite ($CaTiO_3$) や hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$) といった非常に酸化的なrefractory mineralsのいわば対照をなす還元的なrefractory mineralsの一つであるという指摘 (例えば、Larimer and Ganapathy, 1987; Lundberg *et al.*, 1992) もあり、今回のQingzhen隕石の酸可溶性成分の異質なCrのcarrierである可能性も考えられる。実際には、量的制約のため、Qingzhen隕石については、段階酸処理法を用いて、いくつかの相に分けることをしなかったため、どのような相にそのような異質なCrが存在するかについての認識はできなかった。

これまで、他のEコンドライト隕石中のCr同位体測定の例として、Birek and Allegre(1988)によって行われたIndarch (EH4)隕石の例がある。彼らは、段階酸処理法を用いて、この隕石をいくつかの相に分け、それぞれの相について、Cr同位体測定を行ったが、どの相からも $^{54}Cr/^{52}Cr$ の異常は検出されていない。本研究との相違は、Qingzhen (EH3) 隕石とIndarch (EH4) 隕石に含まれるCr成分の

carrierの違いによると考えられる。実際、EH3とEH4, 5では、鉱物的組成において、かなりの相違があることが指摘されている(Kallemeyn and Wasson, 1986)。Cr濃度についても、EH3とEH4, 5の間では、各phase (例えばtroilite, niningerite) において、非常に異なっている(表4-5参照)。母天体あるいは原始太陽系星雲における場所的な違いによって、特異な同位体組成を持つCr成分が不均一に分布していた可能性が考えられる。

4-2-4 S-過程の核合成による影響の可能性

Qingzhen隕石に見られる $e^{53}\text{Cr}$ と $e^{54}\text{Cr}$ 間の傾向は、この試料に、s-過程の核合成の影響をより強く受けた成分が含まれていたため、 ^{53}Cr が減少し、 ^{54}Cr が増加した可能性も考えられる。

Murchison隕石など始源的炭素質隕石から抽出されたSiCには、希ガス、C, N, Siなどの元素に大きな同位体比異常が見られ、これは、AGB (Asymptotic Giant Branch) starでの核合成に由来することが報告されている(例えば、Lewis, *et al.*, 1990; 1994)。AGB starにおいては、中心の炭素と酸素のcoreの周りを巨大な水素のenvelopeが取り巻いているが、その間にある薄いヘリウム燃焼殻(He-burning shell)で、s-過程が起こる。

s-過程の基本的な方程式は以下の通りである。

$$\frac{dN(A)}{d\tau} = \sigma(A-1)N(A-1) - \sigma(A)N(A)$$

ここで $N(A)$ は、質量数Aにおける核種の存在度、 τ は、時間で積分した中性子束、 σ は、Maxwell分布に従った平均的な中性子捕獲断面積を表す。

いま、太陽系標準物質に対する初期高温凝縮物のs-過程の核合成のゆらぎを考へてみる。中性子束の変動の大きさ(excess neutron fluence)を $\Delta\mathcal{T}$ 、Crの各同位体(質量数Aとする)の中性子捕獲断面積 σ を σ_A とすると、Crの各同位体の存在度の変動 $\frac{\Delta N_A}{N_A}$ は、それぞれ、

$$^{50}\text{Cr} \quad -\sigma_{50} \cdot \Delta\mathcal{T}$$

$$^{52}\text{Cr} \quad \left(\sigma_{51} \cdot \frac{N_{51}}{N_{52}} - \sigma_{52} \right) \Delta\mathcal{T}$$

$$^{53}\text{Cr} \quad \left(\sigma_{52} \cdot \frac{N_{52}}{N_{53}} - \sigma_{53} \right) \Delta\mathcal{T}$$

Table 4-5 Differences in phase compositions between EH3 and EH4, 5 chondrites.
 (taken from compilation of Kallemeyn and Wasson, 1986)

phase	component	compositional range		
		EH3	EH4, 5	
kamacite	[α -(Fe, Ni)]	Si (%)	2.3-2.6	3.3-3.5
		Ni (%)	2.4-3.3	6.5-7.9
schreibersite	[(Fe, Ni) ₃ P]	Ni (%)	10.8-15.5	6.3-13.6
troilite	(FeS)	Cr (%)	0.5-1.8	1.5-2.8
ningingerite	[(Mg, Fe)S]	Mg(%)	23.5-26.0	8.9-19.3
		Ca (%)	0.35-0.65	1.3-3.0
		Cr (%)	0.14-0.31	1.6-2.0
		Mn(%)	11.6-15.2	4.0-7.1
oldhamite	(CaS)	Fe (%)	13.0-15.6	1.5-2.8
		Mg(%)	0.5-0.9	0.7-1.7

$${}^{54}\text{Cr} \quad \left(\sigma_{53} \frac{N_{53}}{N_{54}} - \sigma_{54} \right) \Delta \tau$$

となる。

ただし、Cr同位体比測定結果は、 ${}^{50}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ で規格化しているため、この factor の効果を考慮する必要がある。 ${}^{50}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ 比の変動係数は、

$$\begin{aligned} & (1 - \sigma_{50} \Delta \tau) \left[1 - \left(\sigma_{51} \frac{N_{51}}{N_{52}} - \sigma_{52} \right) \Delta \tau \right] \\ & \approx \left[1 - \left(\sigma_{50} - \sigma_{52} + \sigma_{51} \frac{N_{51}}{N_{52}} \right) \Delta \tau \right] \end{aligned}$$

であるので、

$$\varepsilon \left(\frac{50}{52} \right) = - \left(\sigma_{50} - \sigma_{52} + \sigma_{51} \frac{N_{51}}{N_{52}} \right) \Delta \tau (= -\eta \cdot \Delta \tau)$$

であり、規格化係数は、 ${}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ に対し、 $1 + \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{50}{52} \right)$ 、 ${}^{54}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ に対し、 $1 + \varepsilon \left(\frac{50}{52} \right)$ となる。

すなわち、 ${}^{50}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ で規格化した影響を考慮した時の ${}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ および ${}^{54}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ の変動は、それぞれ近似的に、

$$\begin{aligned} \varepsilon \left(\frac{53}{52} \right) &= \left[\left(\sigma_{52} \frac{N_{52}}{N_{53}} - \sigma_{53} \right) - \left(\sigma_{51} \frac{N_{51}}{N_{52}} - \sigma_{52} \right) - \frac{1}{2} \eta \right] \Delta \tau \\ \varepsilon \left(\frac{54}{52} \right) &= \left[\left(\sigma_{53} \frac{N_{53}}{N_{54}} - \sigma_{54} \right) - \left(\sigma_{51} \frac{N_{51}}{N_{52}} - \sigma_{52} \right) - \eta \right] \Delta \tau \end{aligned} \quad (*)$$

と表される。

いま問題にしているのは、恒星中のs-過程における中性子捕獲であり、その際の捕獲断面積 σ は、 $kT=30\text{keV}$ ($T=3.48 \times 10^8\text{K}$)の時代表させる場合が多い。一方、AGB starにおいて、s-過程が起こるのに必要な中性子の生成に寄与する ${}^{13}\text{C}(\alpha, n){}^{16}\text{O}$ の反応は、 $1.5 \times 10^8\text{K}$ で最も有効であると考えられている (例えば、Takahashi, 1994)。

Crの4つの安定同位体 (および ${}^{51}\text{V}$) の $kT=15\text{keV}$, 20keV , 25keV , 30keV および 40keV の時の中性子捕獲断面積 σ_n ならびに太陽系存在度 N_n は、表4-6に示したとおりであるが、これを使って、(*)式より、それぞれの温度における ${}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ および ${}^{54}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr}$ の変動： $\varepsilon({}^{53}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})$ 、 $\varepsilon({}^{54}\text{Cr}/{}^{52}\text{Cr})$ を求め、その比の形で表したのが、図4-21である。

Table 4-6 Neutron cross sections for Cr stable isotopes and ^{51}V .

	Abundances of the solar system ^{*)} (Atoms/ 10^6Si)	Neutron cross sections ^{*)}				
		σ (mb)				
		$E_n=15\text{keV}$	20keV	25keV	30keV	40keV
^{50}Cr	587	94.14	73.22	60.67	52.30	41.84
^{51}V	292	87.87	64.22	50.62	42.00	32.16
^{52}Cr	1.131×10^4	9.140	9.070	8.930	8.790	8.470
^{53}Cr	1283	120.8	88.43	70.36	58.00	44.69
^{54}Cr	319	10.82	7.988	7.215	6.700	6.185

^{*)} Taken from Anders and Grevesse (1989).

^{*)} Taken from Beer *et al.* (1992).

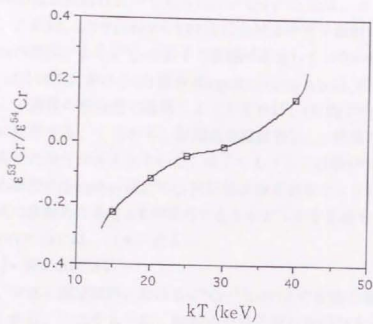


Fig. 4-21. Temperature dependent $\epsilon^{53}\text{Cr}/\epsilon^{54}\text{Cr}$ variations in s-process nucleosynthesis.

本研究のQingzhen隕石試料で見られた $\epsilon^{53}\text{Cr}/\epsilon^{54}\text{Cr}$ 比は、 $-0.25 \sim -0.12$ 程度であるから、これは、 $kT=14\text{keV} \sim 19\text{keV}$ における中性子照射に対応する（ここでは、 ^{53}Mn の壊変による $\epsilon^{53}\text{Cr}$ の若干の変動は考慮していない）。一方、もし、Rotaru *et al.*(1992)におけるC11隕石 (Orgueil, Ivuna, Alais) のfraction 4 (silicate phases)を、s-過程の核合成で説明しようとするれば、ほぼ $kT=30\text{keV}$ における中性子照射に対応する。すなわち、初期高温凝縮物に、s-過程の核合成の影響をより強く受けた成分が含まれていたと考えてうまく説明がつく。

次に、本研究のQingzhen隕石のCr同位体比測定結果をもとに、試料に及ぼした中性子束の変動の大きさ ΔT が妥当であるかどうかを見積もってみる。

$kT=15\text{keV}$ の時には、(*)式より、

$$\epsilon\left(\frac{54}{52}\right) = 381(mb) \cdot \Delta T$$

となるが、今回の測定試料における $\epsilon^{54}\text{Cr}/\epsilon^{52}\text{Cr}$ の正の変動の最大値は、 $\sim 20 \times 10^{-4}$ であるから、これをもとに、試料の中性子束の変動の大きさ ΔT を求めると、 $\Delta T = 5.2 \times 10^{21}/\text{cm}^2$ となる。

一方、AGB starにおける中性子束の変動の大きさ ΔT_{AGB} は、1回のs-過程の持続時間 $t=10 \sim 10^3\text{yr}$ 、中性子密度 $n_n \sim 10^8/\text{cm}^3$ および 15keV における中性子の速度 $v_{15\text{keV}}=1.7 \times 10^8\text{cm/s}$ を用いて、

$$\Delta T_{\text{AGB}} = n_n \cdot v_{15\text{keV}} \cdot t = (0.5 \sim 5) \times 10^{25}/\text{cm}^2$$

となる。すなわち、Qingzhen試料のCr同位体比変動量は、AGB starのヘリウム燃焼殻において中性子捕獲の影響を受けた物質が、約 $10^3 \sim 10^4$ 倍に薄まって含まれていると考えることによって矛盾なく説明ができる。

4.2.5 酸不溶残渣における $\epsilon^{54}\text{Cr}$ と $\epsilon^{53}\text{Cr}$ の逆相関

酸不溶残渣中のMn濃度は、非常に小さいため、 ^{53}Mn の壊変による $\epsilon^{53}\text{Cr}$ への影響はほとんどなく($<0.3\epsilon$)、生成時の ^{53}Cr と ^{54}Cr の過剰の相関を見るのに適した試料といえる。本研究の酸不溶残渣試料のCr同位体比測定結果(下線部)を、過去に公表されている酸不溶残渣試料の結果とともに $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ との相関の形で表したのが図4-22である。この図の下には、solar abundanceを仮定した時の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比が示されており、初期高温凝縮物の進化を示す相対的な時間スケールを表している。 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比のゼロ点は、Rotaru *et al.* (1992)によるC11コンドライト (Orgueil, Ivuna) のバルクの $\epsilon^{53}\text{Cr}$ の平均値0.385を基準にとった。図4-22は、均一な星雲から、Crが高温鉱物として生成した場合を想定した場合の各試料の相対的な凝縮年代を示している。酸不溶残渣では、概ね負の $\epsilon^{53}\text{Cr}$ お

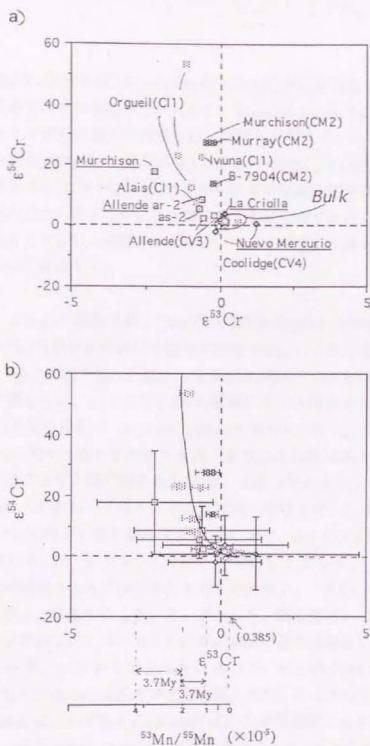


Fig. 4-22. a) $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of acid(HCl/HF) residue samples in this work and fraction 5 (refractory phases) of some carbonaceous chondrites based on the data of Rotaru *et al.* (1992) and Bircik and Allegre (1988) without their error bars. b) $\epsilon^{53}\text{Cr}$ versus $\epsilon^{54}\text{Cr}$ plots of above samples with their error bars. And, for reference, $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ratio on the assumption of solar abundance is also shown to represent relative time scales of the evolution of high-temperature condensate.

よび正の $\epsilon^{54}\text{Cr}$ を示すが、MurchisonやAllendeなどの炭素質コンドライト隕石の酸不溶残渣ではその程度がより大きく、Nuevo MercurioやLa Criollaの平衡普通コンドライト隕石の酸不溶残渣では、各種コンドライトのバルクの $\epsilon^{53}\text{Cr}$ - $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値に近い値を示すという傾向が伺える。この傾向は、Cr同位体の不均一が、時間の経過とともに均一化され、2~3Ma以下の比較的短い時間スケールで、均一化が進んだことを示していると解することが可能である。

この点をより詳しく検討するために、Mn, Crの凝縮過程と ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位体系進化について考察する。

4-2-6 Mn, Crの凝縮過程と ^{53}Mn - ^{53}Cr 同位体系進化との関連

^{53}Mn → ^{53}Cr 同位体系の進化の議論に重要なMn, Crの化学分別について考察するため、4-1-2で取り扱った親鉄14元素(Gaは除く)にMnを加えた15元素で凝縮モデル計算を行い、CrとともにMnの凝縮における挙動を検討した。計算方法は、4-1-2と全く同様で、1-phase modelの場合について、全圧=10⁴atmで計算した。Mnに関する熱力学的データは、先のJANAF(1985)を参照した。この結果を図4-23に示す。図4-23から、Mnは、主成分であるFe-Niなど他の14元素が凝縮し終わった際にも、ほとんど金属固相に凝縮せず、星雲の全圧=10⁴atmの時には、Fe-Ni相が大部分凝縮する1200℃では、0.1%以下、Fe-Ni相が完全に凝縮し終わる1100℃でも、1%弱しか凝縮しておらず、大部分がその後のsilicate相の凝縮とともに固化するものと思われる。一方Crは、これらの温度では、ほぼ完全に凝縮を終えている。すなわち、凝縮過程において、Mn, Crの化学分別は効果的に起こると考えられる。実際、酸不溶残渣においては、隕石の種類によらず、バルクや溶解成分に比べて、Mn/Cr比は小さく、chromite(FeCr_2O_4)などのCr-richの成分が豊富に見られた。これらのコンドライト隕石の酸不溶残渣には、いずれもchromite(FeCr_2O_4)が普遍的に含まれるが、炭素質コンドライト隕石中のchromiteと、平衡普通コンドライト隕石中のchromiteでは、異なる成因である可能性がある。

4-2-7 原始太陽系星雲内におけるchromite(FeCr_2O_4)の生成

原始太陽系星雲におけるchromiteの生成に関して、Lewis *et al.* (1975)によると、chromiteは、高温の原始太陽系星雲ガスからの初期凝縮物ではなく、FeNiCr alloyのような初期凝縮物が、

1 PHASE CONDENSATION MODEL

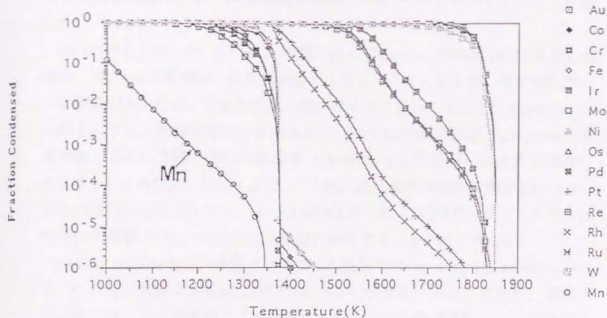
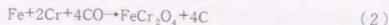


Fig. 4-23. Condensation curves for 15 siderophile elements (including Mn) considering into a common metal alloy [1 phase model] ($P_{\text{tot}} = 10^{-4}$ atm).



の反応で、低温で変成により生成した二次的な鉱物であろうと提唱した。

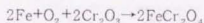
さらに、Lewis et al.(1977)では、



の反応のように、FeやCrのgrainが酸化してFeCr₂O₄ができるのみならず、さらにCOを酸化剤として、C(carbon)も同時にできたのでないかという考えも示した。

(1), (2)のように、Fe, Crのgrainの酸化反応でchromiteの生成が起こるとした場合、Fe, Crの凝縮後、比較的低温で生成したことになるが、熱力学的データに制限があるため、定量的な取り扱いはあまりない。そこで、Appendix 1に示すように、熱力学的データをもとに、FeとCrの酸化反応でchromiteの生成が起こるとした時、その生成温度(chromiteとして安定に存在する温度)を見積もってみた。これによると、このFeとCrの酸化反応の平衡定数K(T)は、670~680 Kで1以上となり、chromite(FeCr₂O₄)は、この温度以下でようやく、FeやCrの単体よりchromiteとして安定に存在することが示された。

Krot et al.(1993)は、普通コンドライト隕石中のchromitic chondruleにおいて、Cr/Mgが非常に大きい(180-750/CI)ものが存在するが、これが、星雲での平衡プロセスで説明がつかないか検討するため、Crの凝縮過程について考察した。彼らは、chromiteの生成反応として、



の反応を考え、chromiteおよびpicrochromite(MgCr₂O₄)の凝縮は、spinel(MgAl₂O₄)と固溶相を形成して起こると考え、その凝縮温度を計算した。彼らの計算結果を図4-24に示す。これによると、例えば酸素分圧が、P_{H₂}/P_{H₂O} = 1500で、星雲の全圧が10⁻⁴ atmの時には1200~1250 Kでchromite(FeCr₂O₄)が凝縮するが、Crの凝縮は、星雲の全圧が10⁻⁴ atmかそれ以下では、主としてspinel(MgAl₂O₄)に固溶したpicrochromite(MgCr₂O₄)として起こる。ただし、この凝縮も、MgがMg₂SiO₄として凝縮する温度より、数10 K低いし、たとえ、星雲をより酸化的(P_{H₂}/P_{H₂O}が低い)であるとしても、Mgの方がよりrefractoryであるため、星雲での平衡プロセスでは、chromitic chondruleにおけるCr/Mg(180-750/CI)は説明がつかないと彼らは主張している。彼らは、太陽系前駆物質の不完全な蒸発過程での残渣には、Cr, Alが濃縮していることに着目し、このような蒸発過程で、(ケイ酸塩のバルクから) spinelが濃縮し、さらに、その後、この残渣の溶融および再結晶によってCrがAlから分別

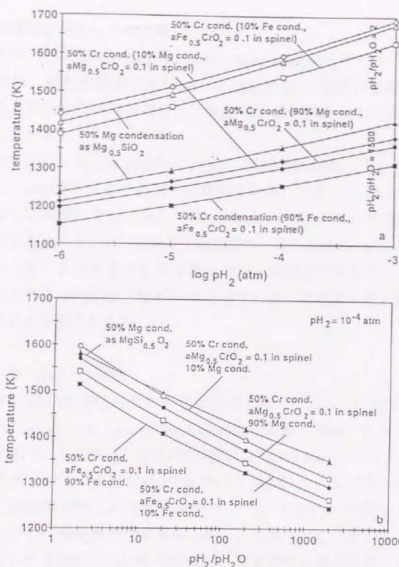


Fig. 4-24. a) 50%-condensation temperatures of Cr as $FeCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$ as a function of pH_2 , pFe and pMg and solid solution effects in environments having pH_2/PH_2O ratios of 1500 and 2.

b) 50%-condensation temperatures of Cr as $FeCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$, and Mg as Mg_2SiO_4 in a 10^{-4} atm nebula plotted as a function of pH_2/PH_2O .

(Taken from Kurat et al., 1993)

して濃縮が起こったと提唱している。

また一方、Simon *et al.* (1994)は、Murchison隕石中のCr-rich spinelの一部の grain は、高温凝縮物である spinel($MgAl_2O_4$)が、温度が下降するにつれ、周囲にあったFeやCrガスと反応し、Mg, Alと置き換わって生成したであろうと提唱している。

いずれにしろ、spinel($MgAl_2O_4$)は、凝縮温度が高い(chromiteよりかなり高いし、meltからも早く晶出する鉱物である)ため、chromiteが spinel と固溶体をなして凝縮したか、あるいは spinel とFeやCrガスとの置換反応により生成したと考えると、chromiteの生成温度は、先のFeやCr grainの酸化反応で生成すると考える場合よりかなり高くなり、炭素質コンドライトの高温凝縮物中に含まれる chromite (あるいはCr成分)は、このような反応で生成した成分が多いと推測される。

4-2-8 Mn-Crの進化

まず、Mn-Cr同位体系の進化に関連して、2つ以上の相で測定できた隕石(Allende, Murchison, Nuevo Mercurio)について、 $^{55}Mn/^{53}Cr$ と $\epsilon^{53}Cr$ との関係を図4-25に示す。これらは、誤差の範囲内(特にMurchison隕石では誤差が大きかった)であるが、いずれもMn/Crの大きい相ほど、 ^{53}Cr が大きいという傾向が見られ、消滅核種 ^{53}Mn の存在を示す $^{53}Cr/^{52}Cr$ -Mn/Crの相関を支持する結果を得た。ただし、測定誤差が大きかったこともあり、この図からは、アイソクロンに基づいた各試料の成因や形成環境、物質進化に関する突っ込んだ考察はできなかった。

そこで、酸不溶残渣に焦点を絞り視点を変えて考察してみる。

Mn-Cr同位体系の進化を、Mn/CrとCr同位体比との関係から模式的にあらわしたのが図4-26である。 ^{53}Mn の壊変による $^{53}Cr/^{52}Cr$ の時間変化を原始太陽系星雲が凝縮し、円盤内で冷却し、固体の微粒子生成から現在に至るまでの進化とともに考える。図の実線aは、原始太陽系星雲の形成時を表す。いま、太陽系の標準物質(平均値)は、時間(^{53}Mn の壊変)とともに $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$ と進化する。円盤内で冷却してきた微粒子は、 ^{53}Mn の壊変とともに $\epsilon^{53}Cr$ が大きくなる方向に向かうが、高温凝縮物は、直線 I_0S_2 上に向かう(stage1)。図の実線bは、高温凝縮物がMn, Crについて閉じた系になった時間を表す。隕石の酸不溶残渣などの高温凝縮物にはCrに富んだ鉱物(e.g. chromite)が存在すると考えられるが、これは、 P_0 から P_1 へと進む。また、もし仮に、Mnに富んだ高温凝縮物が存在し

Mn-Cr in isotope systematics

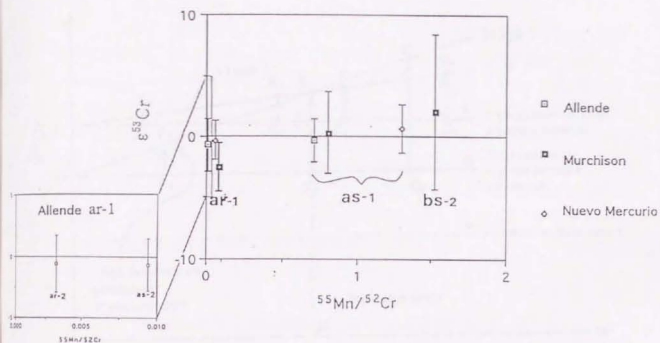


Fig. 4-25. Mn-Cr isotope systematics for three chondritic meteorites.
(Refer Table 3-10 and/or Fig. 2-1a for ar-1, ar-2,)

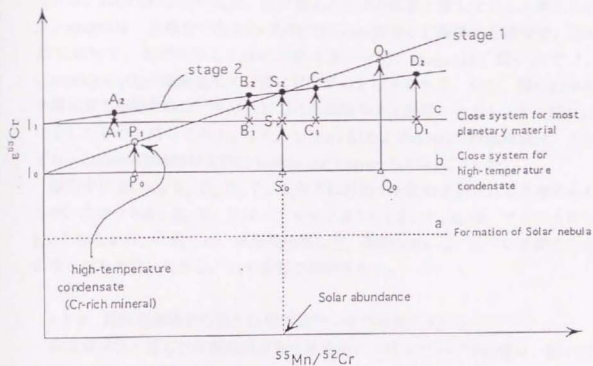


Fig. 4-26. Schematic diagram for isotopic evolution of Cr.
(See text for detailed explanation.)

たとすると、 Q_0 から Q_1 へと進むことになる。図の実線cは、Mn, Crを含む大部分の鉱物がMn, Crについて閉じた系（これらの元素の拡散がない）になった時間を表す。ここでは、2段階モデルの場合を示している。ここで生成された固体凝縮物は、 $A_1 \rightarrow A_2, B_1 \rightarrow B_2, C_1 \rightarrow C_2, D_1 \rightarrow D_2$ というように進化する(stage2)。たとえば、Mn/Crの小さい A_2 は、Crに富んだ二次的鉱物を表していると考えられる。stage2は、主成分であるFe-Ni相やSilicate相などが凝縮する段階で、図4-27において、矢印で示した時に対応する。一方、stage1は、図4-27では、spinel($MgAl_2O_4$)の凝縮直後の段階に対応すると考えられる。なお、図4-27中の金属元素の凝縮曲線は、本研究における凝縮モデル計算によるもので、図4-23に示したものと同一である。また、Silicate相およびspinelの凝縮曲線は、それぞれ、Larimer(1988)およびGrossman and Larimer(1974)によった。

隕石中には、 $A_2, B_2, C_2, D_2, P_1, Q_1$ などに対応する鉱物が見られると考えられるが、このうち A_2, B_2, C_2, D_2 は、アイソクロン I_1S_2 を、 P_1, Q_1 は、アイソクロン I_2S_2 を形成する。一般には、高温凝縮物など、初期にMn, Crについて閉じた系になったものは、大きな $e^{53}Cr$ の変動が期待される。

4-2-9 高温凝縮物から見たCr同位体均一化の時間スケール

高温凝縮物と見られる酸残渣試料の凝縮時における $(^{53}Mn/^{55}Mn)$ 値は、図4-26における傾き P_1S_2 を求めることによって、見積もられる。この $(^{53}Mn/^{55}Mn)$ 値は、ほとんどの鉱物が固化し、Mn-Cr同位体系が閉じた系になった時の、アイソクロンから求めた $(^{53}Mn/^{55}Mn)$ 値とは異なることに注意しなければならない。

図4-26より、

$$(^{53}Cr/^{52}Cr)_s = (^{53}Cr/^{52}Cr)_0 + (^{53}Mn/^{55}Mn) \times (^{55}Mn/^{52}Cr)_s \quad s: \text{sample}$$

$$(^{53}Cr/^{52}Cr)_0 = (^{53}Cr/^{52}Cr)_0 + (^{53}Mn/^{55}Mn) \times (^{55}Mn/^{52}Cr)_0 \quad \circ: \text{solar value}$$

ここでは、すべての試料が、近似的には、同一のhomogeneousなreservoirから進化したとみなせることを想定している。

これに、試料の標準試料に対する $^{52}Cr/^{53}Cr$ のずれの定義式：

$$e^{53}Cr = [(^{53}Cr/^{52}Cr)_s / (^{53}Cr/^{52}Cr)_0 - 1] \times 10^4$$

を用いると

$$(^{53}Mn/^{55}Mn) [(^{55}Mn/^{52}Cr)_s - (^{55}Mn/^{52}Cr)_0] = [e^{53}Cr / 10^4] \times (^{53}Cr/^{52}Cr)_0$$

を得る。

いま、 P_1 として表3-10に示した各酸残渣試料(ar-1)の $^{55}Mn/^{52}Cr$ および $e^{53}Cr$ の値を、 S_2 として太陽系物質の標準試料の $(^{55}Mn/^{52}Cr)_0 = 0.893, (^{53}Cr/^{52}Cr)_0 =$

1 PHASE CONDENSATION MODEL ($P_{\text{tot}}=10^{-4}\text{atm}$)

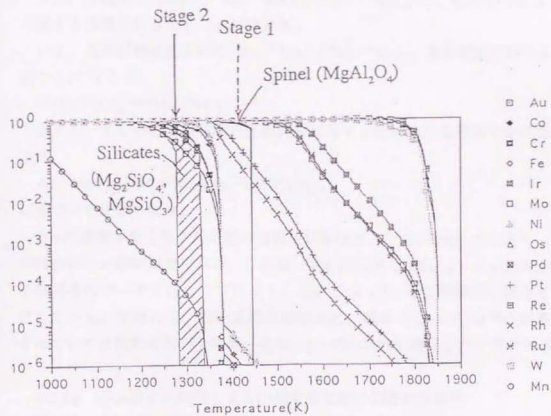


Fig. 4-27. The difference of condensation temperature at $P_{\text{tot}}=10^{-4}\text{atm}$ between refractory elements/minerals (Os, Ir, Ru, and spinel) and major elements/minerals (Fe-Ni, and silicates).

0.113を用いることによって、各酸残渣試料の生成時における($^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$)値は求められる。これらの値を、それぞれの $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値とともに表4-7に示し、文献で得られている値(図4-26のA₂-B₂-C₂-D₂の傾きに相当)と比較した。

また、各試料の生成時の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ 比： $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_s$ から、相対的な生成年代に関する情報を引き出すことができる。

いま、基準試料の生成時の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ を($^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$)₀、基準試料に対する時間差を Δt とすると、

$$(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_s = (^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 e^{\lambda \Delta t}$$

と表せる。すなわち、各試料の基準試料に対する相対的な集積固化年代差は、次式

$$\Delta t = 1/\lambda \left[\ln(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_s - \ln(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0 \right]$$

に基づいて決められる。

^{54}Cr の過剰が多く見られた酸不溶残渣試料ほど、($^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$)_sが大きく、相対年代が小さい傾向が見られる。これは、図4-22に示したRotaru *et al.*(1992)の酸不溶残渣のデータを含めてプロットした $\epsilon^{53}\text{Cr}$ と $\epsilon^{54}\text{Cr}$ との相関図の傾向とも一致している。すなわち、初期高温凝縮物ほど、相対的にexoticな ^{54}Cr が多く含まれていたと解釈され、その均一化は、2~3Ma以内に終了したと思われる。

4-2-10 宇宙線生成核種によるCr同位体変動の影響の可能性

最後に、宇宙線生成核種によるCr同位体変動の影響の可能性について、1) 通常の落下前の空間における照射(銀河宇宙線による)とともに、2) Presolar grainとしての照射(太陽宇宙線による)の寄与を見積もったので補足的に述べる。この変動の影響は、主として、 ^{53}Cr および ^{54}Cr に期待されるが、これらの核種は、Feを主な標的物質として同程度生成されることが知られている(例えば、Shima and Honda, 1966)。この見積もりについては、Appendix 2に示す。これによると、コンドライト隕石(あるいは石質のダストなど)の場合では、宇宙線起源のCrは、隕石に含まれるCrに比べて、少なくとも6~7桁オーダー低い。すなわち、本研究で用いた試料では、宇宙線生成核種によるCr同位体変動の影響は、今回の質量分析の精度では検出されないことが確認された。もっとも、宇宙線生成核種によるCr同位体変動の場合、 ^{53}Cr および ^{54}Cr にはほぼ同程度の正の変動が期待されることから、今回用いた試料におけるCr同位体変動には合わない。

Table 4-7 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ ratios and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ for acid residue samples in this work. For comparison, the reported $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ data obtained by internal isochron method and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ of acid residue fractions of some carbonaceous chondrites are also given.

	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$	$\epsilon^{54}\text{Cr}$
Allende(CV3) ar-1		
as-2	$(1.0 \pm 3.0) \times 10^{-5}$	5.7 ± 6.4
ar-2	$(0.8 \pm 2.9) \times 10^{-5}$	8.5 ± 7.8
Murchison(CM2)		
ar-1	$(3.1 \pm 2.7) \times 10^{-5}$	17.6 ± 17.0
Nuevo Mercurio(H5)		
ar-1	$(0.2 \pm 2.2) \times 10^{-5}$	-1.8 ± 8.5
La Criolla(L6)		
ar-1	$(-0.2 \pm 2.7) \times 10^{-5}$	3.5 ± 9.9

Orgueil(C11) ¹⁾	2×10^{-5}	12.4 - 53.6
Murchison(CM2) ²⁾	1.2×10^{-5}	27.4
Murray(CM2) ²⁾	1.2×10^{-5}	27.6
Allende(CV3) ¹⁾	$(4.4 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	2.6 - 3.4

¹⁾ $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ data are taken from Birck *et al.* (1990) and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ data are from Rotaru *et al.* (1992).

²⁾ $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ and $\epsilon^{54}\text{Cr}$ data are taken from Birck and Allegre (1988). This $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ value is open to argument. See text for details.

4-2-11 本節のまとめ

エンスタタイトコンドライトであるQingzhen隕石(EH3)の酸可溶成分に、実験誤差を超えた ^{54}Cr の過剰が検出された。従来、酸化的环境下（～外惑星領域）で生成されたと考えられている炭素質(C)コンドライト隕石で発見されていた星の核合成過程に起因した ^{54}Cr の不均一（過剰）が、還元的环境下（～内惑星領域）で生成されたと考えられているエンスタタイト(E)コンドライト隕石にも残存していた可能性を示唆する。

高温凝縮物と考えられる酸不溶残渣は、 Mn/Cr 濃度比が非常に小さいため、 ^{53}Mn の壊変による ^{53}Cr への影響がほとんどないことに着目し、生成時の ^{53}Cr と ^{54}Cr の相関を調べた。本研究のデータを文献値も含めてプロットした結果、 ^{53}Cr の変動（欠損）と ^{54}Cr の過剰との相関が明瞭に示され、 ^{53}Cr の変動を星雲内での ^{53}Mn の壊変によるものと解すると、 ^{54}Cr の過剰が多く見られた酸不溶残渣試料ほど、 $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0$ が大きい傾向が見られる。星雲での進化過程において、 Cr 同位体の不均一が、時間の経過とともに比較的短い時間スケールで、均一化されたことを示していると考えられる。

4-3 隕石物質中のRu同位体組成

4-3-1 ウランの自発核分裂やモリブデンの二重β崩壊によるRuの同位体変動の影響の可能性

Ru同位体比測定は、異なる核合成過程に起因した同位体変動、消滅核種⁹⁸⁹⁹Tcによる⁹⁸⁹⁹Ruの同位体変動の他にも、ウランの自発核分裂による⁹⁹¹⁰¹¹⁰²¹⁰⁴Ruの同位体変動、モリブデンの二重β崩壊¹⁰⁰Mo→¹⁰⁰Ruによる¹⁰⁰Ruの同位体変動の面からも重要である。ただし、それぞれの壊変の半減期および隕石試料中のUおよびMo濃度から、本研究における質量分析の精度では、これらの寄与による同位体変動は、検出できないことは簡単な見積もり計算から確認される。この見積もり計算については、Appendix 3に記した。

4-3-2 星の核合成過程に起因したRuの同位体変動

序論で述べたように、星の核合成理論によるとRuの同位体は、p-過程、s-過程、r-過程と呼ばれる核合成過程で生成される(表1-5)と考えられているが、s-過程、r-過程の両方で合成されると考えられている同位体のそれぞれの寄与分の理論値は、表4-8に示すとおりである。

本研究におけるCanyon Diabloの酸溶解成分、Allendeの酸不溶残渣についてのRu同位体比測定(表3-13、図3-19参照)では、通常同位体組成と誤差の範囲で一致していた。始源隕石物質中における星の核合成過程に起因したRuの同位体変動は、特に⁹⁶Ru(p-only), ¹⁰⁰Ru(s-only), ¹⁰⁴Ru(r-only)などに期待されたが、今回残念ながら十分安定したピームは得られなかったこともあり、有意な変動は検出されなかった。今後の測定方法の検討、再測定が必要であるが、過去に、やはりAllendeの酸不溶残渣について唯一行われたPotheら(1987)の測定結果と考え合わせても、同位体比異常の可能性は小さいと推測される。太陽系星雲凝縮時の温度の高い時期にRuの拡散が十分に行われて均質化されたか、Ruなどの重元素は、それ以後の太陽系外からの物質の寄与が小さいことなどが考えられる。

4-3-3 Tcの凝縮過程とTc-Ru同位体系進化との関連

消滅核種⁹⁸⁹⁹Tcの存在やTc-Ru同位体系の進化の議論において重要なTc, Ru

Table 4-8 The contributions to each Ru isotopes from s- and r- processes.

Seeger et al. (1965)			Cameron (1981)		
Abundances of the solar system (Atoms/10 ⁶ Si)	Ns	Nr	Abundances of the solar system (Atoms/10 ⁶ Si)	Ns	Nr
⁹⁶ Ru	(p-only)			(p-only)	
⁹⁸ Ru	(p-only)			(p-only)	
⁹⁹ Ru	0.185	0.055	0.13		
¹⁰⁰ Ru	0.18	s-only	0.219	s-only	
¹⁰¹ Ru	0.245	0.073	0.17	0.324	0.08
¹⁰² Ru	0.452	0.27	0.18	0.601	0.33
¹⁰⁴ Ru	0.264		r-only	0.353	0.07
					0.271
					0.283

の化学分別について考察するため、4-1-2で取り扱った親鉄14元素(Gaは除く)にTcを加えた15元素で凝縮モデル計算を行い、RuとともにTcの原始太陽系星雲からの凝縮における挙動を検討した。計算方法は、4-1-2と全く同様で、ここでは、(a)1-phase modelの場合および(b)3-phase modelの場合について、全圧=10⁴atmで計算した。なお、3-phase modelにおけるTcの結晶格子は、Os, Re, Ruなどと同様の最密充填= hcp (hexagonal closed-packed) alloyに分類される(Barrett and Massalski, 1980)ので、これについては、連立4元方程式を解いて各温度での凝縮率 α_i を求めた。Tcの蒸気圧に関する熱力学的データは、Nesmeyanov(1961)を参照、元素組成は、Cameron(1982)を参考にした。この結果を図4-28に示す。

図4-28を見ると、1-phase modelの場合および3-phase modelの場合のいずれの場合も、凝縮過程におけるTcの挙動は、Ruに非常に似ていることがわかる。すなわち、凝縮過程において、Tc, Ruの化学分別はあまり効果的に起こるとは考えられない(強いていえば、TcはRuより若干後に凝縮するようである)。これらのことより、Tc-Ruの進化について詳細に考えてみる。

4-3-4 Tc-Ruの進化

Tc-Ruの進化について、Tc/RuとRu同位体比との関係から図4-26のMn-Crの進化と同様に模式的にあらわしたのが図4-29である(Tcには2種の消滅核種⁹⁸Tc, ⁹⁹Tcが存在し、その半減期は10倍以上異なるが、進化の傾向は同じなので、この図では⁹⁸Tcの場合を取り上げる。)⁹⁸Tcの壊変による⁹⁸Ru/¹⁰²Ruの時間変化を原始太陽系星雲が凝縮し、円盤内で冷却し、固体の微粒子生成から現在に至るまでの進化とともに考える。図の実線aは、原始太陽系星雲の形成時を表す。いま、太陽系の標準物質(平均値)は、時間(⁹⁸Tcの壊変)とともにS₀→S₁→S₂と進化する。円盤内で冷却してできた微粒子は、⁹⁸Tcの壊変とともに(⁹⁸Ru/¹⁰²Ru)が大きくなる方向に向かうが、高温凝縮物は、直線I₀S₂上に向かう(stage1)。図の実線bは、これらの高温凝縮物が閉じた系になった時間を表す。先の4-3-3の考察から、凝縮過程において、Tc, Ruの化学分別はあまり効果的に起こるとは考えられないが、ここでは若干の違いがあるとして考えてみる。高温凝縮物のうち相対的にRuに富んだ成分は、P₀からP₁へと進む。一方、Tcに富んだ高温凝縮物は、Q₀からQ₁へと進む。図の実線bは、これらの高温凝縮物が閉じた系になった時間を表す。一方、図の実線cは、Tc, Ruを含む他の(中間的)凝縮物が閉じた系になった時間を表す。ここでは、2段階モデルの場合を

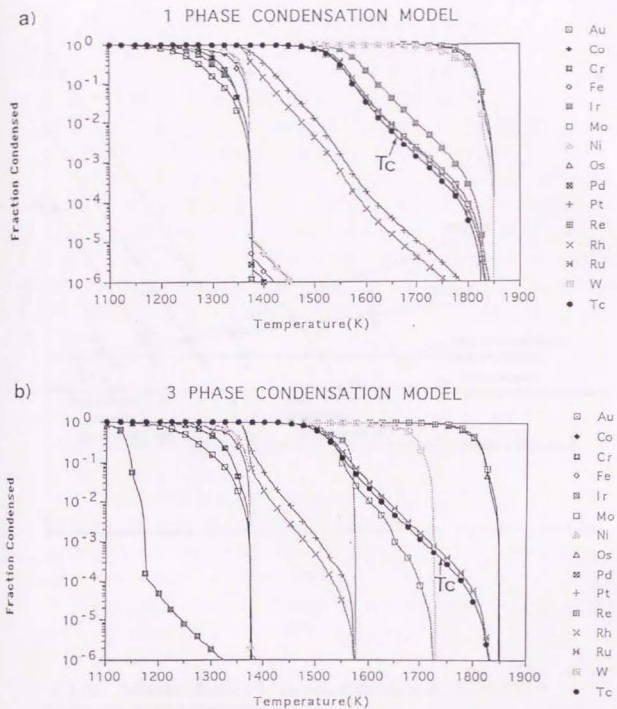


Fig. 4-28. Condensation curves for 15 siderophile (including Tc) elements considering into a) a common metal alloy [1 phase model] ($P_{\text{tot}}=10^{-4}\text{atm}$),
 b) bcc, hcp, fcc alloys [3 phase model] ($P_{\text{tot}}=10^{-4}\text{atm}$).
 (In case of 3 phase model, Tc is classified in hcp alloy.)

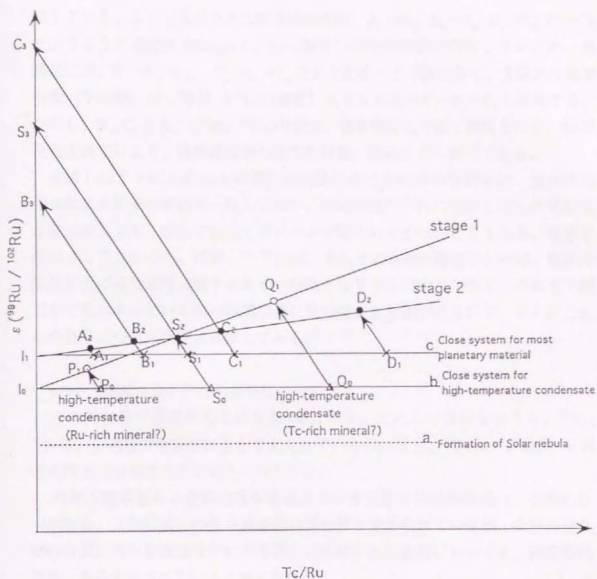


Fig. 4-29. Schematic diagram for isotopic evolution of Ru.
(See text for detailed explanation.)

示している。ここで生成された固体凝縮物は、 $A_1 \rightarrow A_2$, $B_1 \rightarrow B_2$, $C_1 \rightarrow C_2$, $D_1 \rightarrow D_2$ というように進化する(stage 2)。Tcの場合、安定同位体が存在しないため、最終的には、 $B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow B_3$, $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3$ のようにすべて y 軸に行く。太陽系の標準物質(平均値)は、時間 (^{98}Tc の壊変)とともに $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ と進化する。ただし、 B_3 , C_3 とも、 $\epsilon(^{98}\text{Ru}/^{102}\text{Ru})$ の値は、標準物質 S_3 の値と異なるので、Ru同位体比測定により、固体凝縮物の化学的特徴、履歴などが推定できる。

先述したように、Allendeの酸不溶残渣におけるRu同位体組成は、通常同位体組成と誤差の範囲で一致しており、消滅核種 $^{98, 99}\text{Tc}$ に起因したRuの同位体変動に関しても、十分に安定したビームが得られなかったこともあり、有意な検出はできなかった。だが、 $^{98, 99}\text{Tc}$ は、もしその存在が確認されれば、原始太陽系星雲の進化過程に関する新しい時計となりうるばかりでなく、これまで隕石中で見つかった他の消滅核種にない重要な意義があるので、さらにこれらの寄与について詳細に考察してみる。

4-3-5 消滅核種 $^{98, 99}\text{Tc}$ の寄与について

Tcの同位体で長寿命のものを表4-9に示す。これらの同位体のうち、 ^{97}Tc , ^{98}Tc は、p-過程で合成されると考えられているのに対し、 ^{99}Tc は、s-過程、r-過程の両方で合成されると考えられている。

原始太陽系星雲の全体的化学組成および各元素の同位体組成は、複数の星(超新星、赤色巨星)の核合成過程の混合物と考えられているが、太陽系誕生期の直前に超新星爆発などにより新たに生成された物質においても、同位体の不均一成分が含まれていると考えられる。

さて、ここで例えば、これまで隕石中でその存在が確認されている消滅核種のうち、 ^{129}I を例にとると、 ^{129}I - ^{129}Xe 時計に関する基本式は、

$$^{129}\text{Xe}/^{127}\text{I} = (^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_0 e^{\lambda \Delta t}$$

(^{129}Xe は ^{129}I の崩壊によって生じた過剰の ^{129}Xe 、 ^{127}I は安定同位体)

で表わされるが、上式において、 $^{129}\text{Xe}/^{127}\text{I}$ の実測値と $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_0$ から、親核種が元素合成で合成されてから太陽系物質(隕石)に取り込まれるまでの相対的な時間差 Δt を推定することになる。ここで、 $(^{129}\text{I}/^{127}\text{I})_0$ は、超新星爆発などにより生成された時点のIの同位体比を表すが、この場合には、 ^{127}I は安定同位体であるため、この比は、実際には いわば、

(新しい星間物質中の ^{129}I) / (古い星間物質中の ^{127}I) + (新しい星間物質中の ^{127}I)

Table 4-9 Nuclear informations on long-lived Tc isotopes

	Abundances of the solar system (Atoms/ 10^6 Si)	Nucleosynthesis Process	Radioactive Decay
^{97}Tc		p ¹⁾	$^{97}\text{Tc}(\text{EC}) \rightarrow ^{97}\text{Mo}$ ($T_{1/2}=2.6 \times 10^6 \text{yr}$)
^{98}Tc		p ¹⁾	$^{98}\text{Tc}(\beta^-) \rightarrow ^{98}\text{Ru}$ ($T_{1/2}=4.2 \times 10^6 \text{yr}$)
^{99}Tc	0.242 [*])	r ²⁾ , s ³⁾ (Nr=0.182; Nr=0.06) ^{#)}	$^{99}\text{Tc}(\beta^-) \rightarrow ^{99}\text{Ru}$ ($T_{1/2}=2.14 \times 10^5 \text{yr}$)

1) p=proton process

2) r= rapid process

3) s= slow process

*),#) Taken from Cameron (1981).

の割合を表し、必ずしも正確に一義的に見積もれない値である。

これは、これまで隕石中でその存在が確認されている他の消滅核種²⁶Al, ⁵³Mn, ⁶⁰Fe, ¹⁰⁷Pd, ¹⁴⁶Sm, ²⁴⁴Puについても全く同様である。

ところが、Tcの場合には、仮にRu同位体比測定により、消滅核種⁹⁸, ⁹⁹Tc両方の核種が検出されれば、(⁹⁸Tc/⁹⁹Tc)₀の分母、分子の両方が放射性同位体であるため、この比は、実際、

(新しい星間物質中の⁹⁸Tc) / (新しい星間物質中の⁹⁹Tc)

の割合を表し、太陽系誕生期における超新星爆発などにより生成されたTcの二つの同位体の初期の生成比に関する情報がより正確に得られるという点で画期的といえよう。

さらに、表4-9に示したようにTcには、もう一つ⁹⁷Tcという長寿命の同位体が存在する。これは、EC壊変により⁹⁷Moとなる。すなわち、仮にMo同位体比測定により、⁹⁷Tcの寄与が検出されれば、先のRu同位体比測定で、⁹⁸, ⁹⁹Tcのどちらか一方の寄与が検出できれば、やはり、太陽系誕生期に生成されたTcの二つの同位体の初期の生成比が得られることになる。ただし、図4-28を見ると、凝縮過程において、Tc, Moの化学分別もあまり効果的には起こらないようである。

今回のRu同位体分析では、残念ながら、現在地球上で存在しないTcの痕跡を探るという目的を達し得なかったが、精度の良いRu同位体測定が待たれるところである。

4-3-6 Ru同位体分析の現状と課題

試料中のRu同位体比測定に関しては、序論で述べた測定上のいろんな問題点や制約(1.イオン化効率の悪い問題、2.レニウムフィラメントに不純物として含まれるMoイオンの同重体干渉の問題、3.Ruの質量領域にかかる分子イオンの干渉の問題など)を完全に克服することはできなかった。実際、同位体比異常の有無、程度の同定にはさらに高精度の測定が必要となる。このためにも、とりわけ1の問題は重大であるが、以下に示す負イオンを測定する表面電離型質量分析法によって、これらの問題は、かなり解決できると考えられる。

最近、国内外において負イオンを測定する表面電離型質量分析法が注目されている(例えば、Creaser et al., 1991; Voelkening et al., 1991)。Re, Os, IrをReO⁻, OsO⁻, IrO⁻として検出する方法は、イオン化効率が高いため、従来の表面電離型質量分析法(正イオン検出型)では測定不能なこれらの元素の同

位体比を精密に測定することを可能にした。Re, Os以外の元素での実際の試料への応用はまだほとんどないが、Ruにも適用できると考えられる。RuをRuO₃として検出する方法により、少なくとも上記の1、2の問題は、基本的に解消され、Ru同位体比測定の感度、精度は格段に上がることが予想される。

今回、鉄隕石Canyon Diabloの酸不溶残渣のRu同位体比測定についても、十分な結果が得られなかったが、鉄隕石の酸不溶残渣の同位体異常の検出は、Goelらのグループによって、放射化分析法によって盛んに試みられ、Shikhote Alin 隕石中に、負の¹⁹⁶Hg/²⁰²Hg および正の¹⁸⁴Os/¹⁹⁰Osの異常が検出されている（例えば、Thakur and Goel, 1989; Kumar and Goel, 1991）。ただし、放射化法による同位体測定は、質量分別効果の影響の見積もりが困難であるという欠点があるため、質量分析計による同位体比測定によって、規格化を行う必要がある。こうした問題も、負イオンを測定する表面電離型質量分析法の発展により、解消され、これらの同位体比異常の有無およびその程度の見積もりがかなり正確に行われる日もそう遠くないであろう。ただし、Ru同位体測定比の大きな意義である消滅核種Tcの潜在的証拠の探求という課題は、Tcは、現在地球上に存在しないため、隕石中のどのようなphase, fraction に濃縮しやすいかについての情報に乏しく、また、凝縮過程において、TcとRuの化学分別があまり効果的に起こらないとすると、Ru同位体測定の感度、精度が上がっても現状では非常に困難な課題といえよう。ただし、Tcは、酸化的環境下では、水溶性の7価の陰イオン(TcO₄⁻)を形成することが知られており、実際、オクロ天然原子炉では、ある期間において、TcとRuの化学分別が起こったであろうとの指摘もある（例えば、Curtis, 1986）ため、室内実験などにより、Tcの高温化学についてさらに検討する必要がある。

5. まとめ

まとめ

本研究では、隕石を物的証拠として、原始太陽系星雲の進化過程に関する情報、特に初期太陽系における高温凝縮物が、どのような形態で、どのような過程で生成されたかを考察するため、主として隕石の酸不溶残渣について、親鉄元素を中心にその存在パターンや存在形態についての化学分析およびCr, Ruの同位体分析を行った。特に、数ヶ月にわたって、様々な種類の酸不溶残渣試料を調製して、できるだけ高温凝縮物に富んだ成分を分離することを心がけた。さらに、高温凝縮物と酸不溶残渣との関連を原始太陽系星雲からの凝縮過程により考察する目的で、過去の合金による凝縮モデル計算を補充、拡張して、親鉄14~15元素の固溶体合金による凝縮モデル計算を行い、酸不溶残渣試料（および金属相）の化学組成（親鉄元素）の測定結果と比較検討した。その主な点をまとめると、以下のようになる。

1) 各コンドライト隕石の酸不溶残渣は、隕石の種類によらず、難揮発性元素（高温凝縮元素）が濃縮しており、高温ガスからの初期凝縮物を多く含むと考えられる。また、元素分析の結果および凝縮モデル計算との比較、検討から、その見かけの凝縮温度は、Fe-Ni相やSilicate相が主成分であるバルクの平均的な凝縮温度（~1300℃）より高い（1350℃~1375℃）が、これらの難揮発性元素の個々の凝縮温度よりは低いことがわかる。酸不溶残渣は、いくつかの相から成り立っており、いわば、主成分であるFe-Ni相やSilicate相が凝縮するまでに凝縮したすべての成分の総和のようなものを表していると考えられる。

2) Mnを加えた凝縮モデル計算の結果から、Mnは、Fe-Niなどの主成分元素が凝縮し終わった際にも、ほとんど金属固相に凝縮せず、星雲の全圧=10⁻⁴atmの時には、Fe-Ni相が大部分凝縮する1200℃では、0.1%以下、Fe-Ni相が完全に凝縮し終わる1100℃でも、1%弱しか凝縮しておらず、大部分がその後のsilicate相の凝縮とともに固化するものと思われる。一方Crは、これらの温度では、ほぼ完全に凝縮を終えている。すなわち、凝縮過程において、Mn, Crの化学分別は効果的に起こり、消滅核種⁵⁵Mnの影響は効果的に現れると考えられる。

3) 実際、酸不溶残渣では、隕石の種類によらず、バルクや溶解成分に比べて、Mn/Cr比は小さく、chromite(FeCr_2O_4)などのCr-richの成分が豊富に見られた。酸不溶残渣中のCrは、Fe-Niより凝縮温度の高いspinel(MgAl_2O_4)と固溶相を形成して凝縮、あるいはspinelとFe, Crガスとの置換反応により生成したものと、熱変成を受けて金属相からCrが抜け、chromite(FeCr_2O_4)として生成したものと2種類があり、Cr同位体比の変動にもその差が反映している。始源隕石の酸不溶残渣中のchromitelは、高温で生成したと考えられ、前者と推測される。

4) エンスタタイトコンドライトであるQingzhen隕石(EH3)の酸可溶成分に、実験誤差を超えた ^{54}Cr の過剰が検出された。従来、酸化的環境下(～外惑星領域)で生成されたと考えられている炭素質(C)コンドライト隕石で発見されていた星の核合成過程に起因した ^{54}Cr の不均一(過剰)が、還元的环境下(～内惑星領域)で生成されたと考えられているエンスタタイト(E)コンドライト隕石にも残存していた可能性を示唆する。OrgueiなどCI隕石の酸可溶成分において、 ^{54}Cr の過剰を引き起こしたhost phaseの他、Eコンドライト特有の還元的環境下で生成されたと推測される酸可溶な異質なCrを含む鉱物が含まれていたことも考えられる。

5) 上記のQingzhen隕石などで見られた、 ^{53}Cr が小さく ^{54}Cr が大きい傾向は、s-過程の核合成の影響(AGBstarのヘリウム燃焼における中性子捕獲の影響)をより強く受けた物質が含まれていた(すなわち、s-過程の核合成の中性子フルエンスの大きさのわずかな違いを反映している)と考えても矛盾なく説明がつくことが示唆された。

6) 高温凝縮物と考えられる酸不溶残渣は、Mn/Cr濃度比が非常に小さいため、 ^{53}Mn の壊変による ^{53}Cr への影響がほとんどないことに着目し、生成時の ^{53}Cr と ^{54}Cr の相関を調べた。本研究のデータを文献値も含めてプロットした結果、 ^{53}Cr の変動(欠損)と ^{54}Cr の過剰との相関が明瞭に示され、 ^{53}Cr の変動を星雲内での ^{53}Mn の壊変によるものと解すると、 ^{54}Cr の過剰が多く見られた酸不溶残渣試料ほど、 $(^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn})_0$ が大きい傾向が見られる。星雲での進化過程において、Cr同位体の不均一が、時間の経過とともに比較的短い時間スケールで、均一化されたことを示していると考えられる。

7) Canyon Diabloの酸溶解成分、Allendeの酸不溶残渣について、Ru同位体比測定を行ったところ、通常の同位体組成と誤差の範囲で一致した結果を得た。すなわち、異なる核合成過程に起因した同位体比の変動も消滅核種⁹⁸、⁹⁹Tcによる⁹⁸、⁹⁹Ruの変動についても、有意な検出はできなかった。Ruイオンビーム強度は非常に微弱なため、本研究において、測定方法の改善を試みたにもかかわらず、あまり大きな効果は得られず、測定誤差が0.1~1%のオーダーという不十分な結果に終わった。測定方法の根本的な再検討が必要である。

8) Tcを加えた凝縮モデル計算の結果から、凝縮過程におけるTcの挙動は、ReよりもRu(およびMo)に似ていることがわかった。すなわち、凝縮過程において、Tc, Ru(, Mo)の化学分別はあまり効果的には起こらないと考えられ、消滅核種⁽⁹⁷⁾⁹⁸、⁹⁹Tcの存在の検出のためには、さらに詳細な検討を要することが示唆された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、東京大学宇宙線研究所の故・山越和雄教授（本年1月14日に御逝去）には、その生前に終始温かいご指導とご鞭撻を賜りました。先生には心から感謝するとともに、謹んで哀悼の意を表する次第です。

東京大学原子核研究所の今村峯雄助教授には、山越先生御逝去後、指導教官を引き受けてくださり、本論文をまとめる際、研究全般にわたる適切な助言や議論をいただいたことを厚く感謝いたします。

東京大学宇宙線研究所の大橋英雄助手（現・東京水産大学助教授）には、当研究室にある分析装置の操作法やコンピューターシステムのことから、サイエンスのことまで、幅広いご指導をいただいたうえ、絶えず激励をくださったことを深く感謝いたします。

同研究所所長の荒船次郎教授には、異分野の専門にもかかわらず、いつも温かく激励をくださったことを深く感謝いたします。

神戸大学理学部の三澤啓司助教授には、特に質量分析および化学分析の面で、また獨協医科大学の野上謙一助教授には、特に放射化分析の面で、多くの有益な助言や援助をいただいたことを厚く御礼申し上げます。

山形大学理学部の鈴木善美技官には、山形大学での隕石試料のTEM/SEM-EDS分析を、また、東京大学理学部化学教室の関俊子技官には、試料の有機元素分析をしていただくなど、非常にお世話になりました。さらに、立教大学原子力研究所および東京大学原子力総合センターの方々には、試料の放射化分析ならびに測定において、多大にお世話になりました。

増田彰正教授（現・電気通信大学）をはじめ、旧増田研究室の方々にも折にふれ、適切な助言や援助、励ましをいただいたことを感謝いたします。特に、日高洋助手（現・東京都立大学）には、Ruのスパイク溶液を分けてもらうなどの御配慮をいただきました。

東京大学理学部地球惑星物理学教室の杉浦直治助教授、橋爪光さん（現・大阪大学助手）には、隕石の金属相の新しい採取・純化法（フランス国立自然史博物館のDr. Perronによる手法）を、また、同鉱物学教室の森寛志助手には、TEM/SEM像、電子回折像、EDSスペクトルの解析法などについて御教示いただきました、ありがとうございます。

ドイツのMax Planck InstitutのDr. Pothsには、Ru同位体比測定に関する博士ご自身の学位論文を送っていただき、非常に参考に、また刺激になりましたことを感謝いたします。

最後に、研究室で、折りにふれ、適切なコメント、議論をいただきました宇宙線研究所研究員の二神常爾さん（現・早稲田大学博士課程）、データ解析、コンピュータ処理を手伝っていただいたのをはじめ、公私にわたってお世話になりました物理学専攻博士課程の松崎浩之さん、本論文の図表の清書を手伝っていただきました東京水産大学卒論生の中添真佐彦さん（現・ホーネンCo.）および原子核研究所学際研究部の島岡晶子さん（現・地球惑星物理学専攻博士課程）、絶えず我々の研究生生活を温かく見守って下さいました秘書の宇野知左子さん、いろいろとお世話になりました。ありがとうございました。

このほか、ここには書ききれませんが、多くの人の援助と激励がなかったら、この研究生生活は成り立たなかったことを鑑み、意を新たにして、謙虚に今後の研究生生活に精進していきたいと思えます。

References :

- Amari, S., Lewis, R. S., Anders, E. (1994): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 459-470.
- Anders, E. (1988): in *Meteorites and the Early Solar System* (eds. by Kerridge, F. and Matthews, M. S.) University of Arizona Press, 927-955.
- Anders, E. and Grevesee, N. (1989): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197-214.
- Anders, E. and Zinner, E. (1993): *Meteoritics*, 28, 490-514.
- Anderson, T. J. and Walker, R. L. (1980): *Analytical Chemistry*, 52(4), 709-713.
- Barrett C. and Massalski T.B. (1980): *Structure of Metals*. Pergamon Press.
- Baedecker, P. A. and Wasson, J. T. (1975): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 735-765.
- Beer, H., Voss, F. and Winters, R. R. (1992): *Astrophys. J. Suppl.*, 80, 403-424.
- Birck, J. L. and Allegre C. J. (1984): *Geophys. Res. Lett.*, 11(10), 943-946.
- Birck, J. L. and Allegre C. J. (1985): *Geophys. Res. Lett.*, 12, 745-748.
- Birck, J. L. and Allegre C. J. (1988): *Nature*, 331, 465-470.
- Birck, J. L. and Lugmair G.W (1988): *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 90, 131-143.
- Birck, J. L., Rotaru, M. and Allegre, C. J. (1990): *Meteoritics*, 25, 349-350.
- Burbidge, E. M., Burbidge, G. R., Fowler, W. A. and Hoyle, F. (1957): *Rev. Mod. Phys.*, 29, 547-650.
- Cameron, A. G. W. (1982): *Astrophysics and Space Science*, 82, 123-131.
- Chase, M. W. Jr., Davies, C. A., Downey, J. R. Jr., Frurip, D. J., McDonald, R. A., and Syverud, A. N. (1985): *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd edn; J. Phys. Chem. Ref. Data 14, Supp. 1.
- Chen, J. H. and Wasserburg, G. J. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1729-1743.
- Clarke, R.S., Jr., Jarosewich, E., Mason, B., Nelen, J., Gomez, M. and Hyde J.R. (1970): *Smithson. Contrib. Earth Sci.*, 5, 1-53.
- Clayton, R. N., Grossmann, L. and Mayeda, T. K. (1973): *Science*, 182, 485-488.
- Crabb, J. and Schultz, L. (1981): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2151-2160.
- Craser, R. A., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G.J. (1991): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 397-401.

- Curtis, D. (1986): *Chemical Geology*, 55, 227-231.
- Devillers, C., Lecompte, T., Lucas, M. and Hagemann, R. (1978): *Adv. Mass Spectrom.*, 7 A, 553-564.
- East, T. M. and Ireland, T. R. (1989): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92, 1-6.
- Ebihara, M., Wolf, R. and Anders, E. (1982): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1849-1861.
- El Goresy, A., Wadhwa, M., Nagel, H. J., Zinner, E. K. (1992): *Lunar Planet. Sci.*, 23, 331-332.
- Endress, M., Zinner, E., Weber, D. and Bischoff, A. (1994): *Meteoritics*, 25, 349-350.
- Fegley, B. and Palme, H. (1985): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 72, 311-326.
- Gray, C. M. and Compston, W. (1974): *Nature*, 251, 495-497.
- Grossman, L. (1972): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 597-619.
- Grossman, L. and Larimer, J. W. (1974): *Rev. Geophys. Space. Phys.*, 12, 71-101.
- Harper, Jr. C.L. (1992): in *Nuclei in the Cosmos*, ed. by Kappeler, F. and Wisshak, K. 113-126.
- Harper, Jr. C.L. and Wiesmann, H. (1992): *Lunar Planet. Sci.*, 23, 489-490.
- Hart, S. R. and Zindler, A. (1989): *Intl. J. Mass Spect. Ion Processes*, 89, 287-301.
- Hartmann, D., Woosley, S. E. and El Eid, M. F. (1985): *Astrophys. J.*, 297, 837-845.
- Hidaka, H., Kano, N. and Masuda, A. (1991): *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.*, 155, 107-113.
- Hinton, R. W., Davis, A. M. and Scatena-Wachel, D. E. (1987): *Astrophys. J.*, 313, 420-428.
- Hultgren, R. (1973): *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. Amer. Soc. Metals.
- Hutcheon, I. D., Armstrong, J. T. and Wasserburg, G. J. (1987): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3175-3192.
- Hutcheon, I. D., Olsen, E., Zipfel, J. and Wasserburg, G. J. (1992): *Lunar Planet. Sci.*, 23, 565-566.

- Ireland, T. R. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1413-1421.
- Jovanovic, S. and Reed, G. W. Jr (1980): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1399-1407.
- Kallemeyn, G. W. and Wasson, J. T. (1981): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1217-1230.
- Kallemeyn, G. W. and Wasson, J. T. (1986): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2153-2164.
- 川島 敦道(1992): 東京大学理学部修士論文
- Kelly, W. R. and Larimer, J. W. (1977): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 93-111.
- Kelly, W. R. and Wasserburg, G. J. (1978): *Geophys. Res. Lett.*, 5(12), 1079-1082.
- Krot, A., Ivanova, M. A., Wasson, J. T. (1993): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 119, 569-584.
- Kumar, P. and Goel, P.S. (1991): *Geochem. J.*, 25, 399-409.
- 小島 功(1990): *ぶんせき*, 4, 291-293.
- Lal, D. and V. S. Venkatavaradan (1967): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3, 299-310.
- Larimer, J. W. (1967): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 1215-1238.
- Larimer, J. W. (1968): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, 965-982.
- Larimer, J. W. (1988): in *Meteorites and the Early Solar System* (eds Kappeler, F. and Wisshak, K.) Tucson, University of Arizona Press, 375-389.
- Larimer, J. W. and Ganapathy, R. (1987): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84, 123-134.
- Lattimer, J. M., Schramm, D. N. and Grossman, L. (1978): *Astrophys. J.*, 219, 230-249.
- Lee, T. (1986): *Nature*, 324, 352-354.
- Lee, T. (1988): in *Meteorites and the Early Solar System* (eds Kappeler, F. and Wisshak, K.) Tucson, University of Arizona Press, 1063-1089.
- Lee, T., Papanastassiou, D.A. and Wasserburg, G. J. (1976): *Geophys. Res. Letters*, 3(1), 109-112.
- Lee, T., Papanastassiou, D.A. and Wasserburg, G. J. (1978): *Astrophys. J.*, 220, L21-L25.
- Lee, T. and Tera, F. (1986): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 199-206.

- Lewis, R. S., Srinivasan, B. and Anders, E. (1975): *Science*, 190, 1251-1262.
- Lewis, R. S., Gros, J. and Anders, E. (1977): *J. Geophys. Res.*, 82(5), 779-792.
- Lewis, R. S., Anders, E., Shimamura, T. and Lugmair, G.W. (1983): *Science*, 222, 1013-1015.
- Lewis, R. S., Amari, S., Anders, E. (1990): *Nature*, 348, 293-298.
- Lewis, R. S., Amari, S., Anders, E. (1994): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 471-494.
- Lord, H. C. III (1965): *Icarus*, 4, 279-288.
- Loss, R.D., Rosman, K.J.R. and De Laeter, J.R. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3525-3536.
- Loss, R.D., Lugmair, G.W., Davis, A. and MacPherson, G. J. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3525-3536.
- Lugmair, G.W., MacIsaac, Ch. and Shukolyukov, A. (1992): *Lunar Planet. Sci.*, 23, 823-824.
- Lugmair, G.W., MacIsaac, Ch. and Shukolyukov, A. (1994a): *Lunar Planet. Sci.*, 25, 813-814.
- Lugmair, G.W., MacIsaac, Ch. and Shukolyukov, A. (1994b): *Meteoritics*, 29, 493-494.
- Lugmair, G.W. and MacIsaac, Ch. (1995): *Lunar Planet. Sci.*, 26, 879-880.
- Lugmair, G.W., Shimamura, T., Lewis, R.S. and Anders, E. (1983): *Science*, 222, 1015-1018.
- Lundberg, L. L., Crozaz, G. and Zinner, E. (1991): *Lunar Planet. Sci.*, 22, 835-836.
- Masuda, A. and Qi Lu (1991): *Proc. Japan Academy*, 67B, 134-139.
- McCulloch, M. T. and Wasserburg, G. J. (1978): *Astrophys. J.*, 220, L15-L25.
- Nagasawa, H., Yamakoshi, K. and Higuchi, H. (1980): *Geochem. J.*, 14, 1-10.
- Nesmeyanov, A. N. (1961): *Vapour pressure of the elements*; Academic press New York.
- Niederer, F. R., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1985): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 835-851.
- Nishiizumi, K., Regnier, S., and Marti, K (1980): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 50, 156-170.

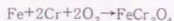
- Nogami, K., Shimamura, T., Tazawa, Y. and Yamakoshi, K. (1980): *Geochem. J.*, 14, 11-18.
- Nyquist, L. E., Bansal, B., Wiesmann, H. and Shih, C. Y. (1994): *Meteoritics*, 29, 872-885.
- Ott, U., Podosek, F. A., Brannon, J. C., Bernatowicz, T. J. and Neal, C. R. (1994): *Lunar Planet. Sci.*, 25, 1033-1034.
- Palme, H. and Wlotzka, F. (1976): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 33, 45-60.
- Papanastassiou, D.A. (1986a): *Astrophys. J.*, 308, 27-30.
- Papanastassiou, D.A. (1986b): in *Advances in nuclear astrophysics* (eds Vangioni-Film, E., Audouze, J., Casse, M., Chieze, J. P. and Tran Thanh Van) Paris, Institute Astrophysics, 449-459.
- Papanastassiou, D.A. and Brigham, C. A. (1989): *Astrophys. J.*, 338, L37-L40.
- Papanastassiou, D.A. and Wasserburg, G. J. (1978): *Geophys. Res. Lett.*, 5, 595-598.
- Papanastassiou, D.A. and Wasserburg, G. J. (1986): *Lunar Planet. Sci.*, 17, 644-645.
- Peiser, H. S. (1984): *Pure Appl. Chem.*, 56, 744.
- Pernicka, E. and Wasson, J. T. (1987): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1717-1726.
- Poths, H. (1981): Ph. D. dissertation, Johannes Gutenberg Universitat, Mainz
- Poths, H., Schmitt-Strecker, S. and Begemann, F. (1987): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1143-1149.
- Qi Lu and Masuda, A. (1992a): *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 3, 10-17.
- Qi Lu and Masuda, A. (1992b): *Analyst.*, 117, 869-872.
- Rambaldi, E. et al. (1976): *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31, 224-238.
- Reynolds, J.R. (1960): *Phys. Rev. Lett.*, 4, 8-10.
- Rowe, M. W. and Kuroda, P. K. (1965): *J. Geophys. Res.*, 70, 709-714.
- Rotaru, M., Birck, J. L. and Allegre, C. J. (1992): *Nature*, 358, 465-470.
- Sack, R. O. and Ghiorso, M. S. (1991): *Amer. Mineral.*, 76, 827-847.
- Scott, R. D. and Wasson, J. T. (1975): *Rev. Geophys. Space. Phys.*, 13, 527-546.
- Schramm, D. N., Tera, F. and Wasserburg, G.J. (1970) *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 44-59.

- Sears, D. W., Grossman, J. N. and Melcher, C. L. (1982): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2471-2481.
- Seeger, P. A., William, A. F. and Clayton, D. D. (1965): *Astrophys. J. Suppl.*, **11**, 121-166.
- Shields, W. R., Murphy, T. J., Catanzaro, E.J. and Garner, E.L. (1966): *J. Res. Nat. Bur. Standards (U.S.)* **70A**, 193-197.
- Shima, M. and Honda, M. (1966): *Mass Spectrometry*, **14**, 23-34.
- Shukolyukov, A. and Lugmair, G. W. (1993): *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **119**, 159-166.
- Simon, S. B., Podosek, F. A., Zinner, E. and Prombo, C. A. (1994): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1313-1334.
- Smith, D. H. and Carter, J. A. (1981): *Intnl. J. Mass Spect. Ion Physics*, **40**, 211-215.
- Smith, D. H., Christie, W. H. and Eby, R. E. (1980): *Intnl. J. Mass Spect. Ion Physics*, **36**, 301-316.
- Srinivasan, K. Gros, J and Anders. E. (1977): *J. Geophys. Res.*, **82**, 762-778.
- Sylvester, P.J., Ward, B.J., Grossman, L. and Hutcheon, I.D. (1990): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3491-3508.
- Takahashi, K. (1994): in *Proc. of International Conference on Neutrons and Their Applications* (eds Vourvopoulos, G. and Paradellis, T.) SPIE-The International Society for Optical Engineering, **2339**, 20-37.
- Thakur, A. N. and Goel, P.S. (1989): *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **96**, 235-246.
- Terada, K., Matsumoto, K. and Kiba, T. (1975): *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2567-2571.
- Torigoe, N. and Shima, M. (1993): *Meteoritics*, **28**, 515-527.
- Van Schumus, W. R. and Wood, J. A. (1967): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 747-765.
- Vdovykin, G. P. (1973): *Space Science Reviews*, **14**, 758-831.
- Voelkening, J., Walczyk, T. and Heumann, K. G. (1991): *Intnl. J. Mass Spect. Ion Processes*, **105**, 147-159.
- Wasserburg, G. J., Lee, T. and Papanastassiou, D.A. (1977): *Geophys. Res. Letters*, **4(7)**, 299-302

- Woodsley, S.E. (1986): in Nucleosynthesis and chemical evolution (eds Hauck, B., Maeder, A. and Meynet, G.), *Sauverny: Geneva Observatory*, 1-195.
- Woodsley, S.E. and Howard, W. M.(1978): *Astrophys. J. Suppl.*, 36, 285-305.
- Yamakoshi, K. (1984): *Geochem. J.*, 18, 147-152.
- Zinner, E., Tang, M. and Anders, E. (1989): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3273-3290.
- Zinner, E., Amari, S., Anders, E. and Lewis, R.S. (1991): *Nature*, 349, 51-54.
- Zuckerman, B. and Aller, L. H. (1986): *Astrophys. J.*, 301, 772-789.
- Zuckerman, B., Dyck, H. M. and Claussen, M. J. (1986): *Astrophys. J.*, 304, 394-400.
- この他、全般的に参考にした主要な図書、論文などに次のようなものがある。
- 平田 岳史、田中 剛、増田彰正(1992): *惑星科学* Vol. 9 No.1/2
(日本惑星科学連合) 74-84.
- Inorganic mass spectrometry* (1988) (eds F.Adams, R. Gijbels and R.Van Grieken) John Willey & Sons.
- 木村 真(1992): *惑星科学* Vol. 9 No.1/2 (日本惑星科学連合) 58-66.
- 北島富美雄(1991): 博士論文(東京大学理学部) 第1章
- 国立極地研究所編(1987): *南極隕石 古今書院*
- 牧島昭夫、其魯、増田彰正(1992): *地球化学* 26, 41-50.
- 小嶋 稔編(1990): *地球物理学概論* 東京大学出版会
- 清水 幹夫編(1993): *惑星の科学* 朝倉書店
- 杉本大一郎、浜田隆士著(1975): *宇宙地球科学* 東京大学出版会
- 武田 弘、北村雅夫、宮本正道編(1994): *固体惑星物質科学の基礎的手法と応用サイエンスハウス*
- Wasson, J. T. (1985): *Meteorites: Their record of early solar-system history*. New York W. H. Freeman and company.

Appendix 1 Chromite(FeCr₂O₄)の生成について

Chromite(FeCr₂O₄)の生成反応として、



の反応を考える時、Sack and Ghiorso(1991)の標準状態におけるエントロピーとエンタルピーデータおよび1atmにおける定圧熱容量の温度関数 (T > 298K) のデータ、Hultgren(1973)のエンタルピーの温度関数 (T > 298K) のデータをもとに、chromiteの生成温度 (chromiteとして安定に存在する温度) を見積もってみる。

まず、van't Hoffの定圧平衡式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

から、この反応の平衡定数の温度変化は、エンタルピー変化から求められる。

これより、温度298(K)およびT(K)での平衡定数をK(298), K(T)とすると、

$$\begin{aligned} \ln \frac{K(T)}{K(298)} &= \int_{298}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \\ &= \int_{298}^T \frac{H(f) - H(o)}{RT^2} dT \end{aligned}$$

が成り立つ。(H(f), H(o)は、それぞれ、生成系、原系のエンタルピーを表す。) ここで、

$$H(f) - H(o)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ H(f, 298) + \int_{298}^T C_p(f) dT \right\} - \left\{ H(o, 298) + \int_{298}^T C_p(o) dT \right\} \\ &= \Delta H(298) + \int_{298}^T C_p(f) dT - \int_{298}^T C_p(o) dT \end{aligned}$$

とさらに表せる。(C_p(f), C_p(o)は、それぞれ、生成系、原系の定圧熱容量を表す。)

ここで、Sack and Ghiorso(1991)より、1atmにおけるchromiteの定圧熱容量は、T > 298Kの時、

$$Cp(f) = Cp(\text{Chromite}) = k_0 + k_1 T^{-\frac{1}{2}} + k_2 T^{-3}$$

$$(k_0 = 236.874, k_1 = -16.796 \times 10^2, k_2 = -16.765 \times 10^7)$$

で表されるので、

$$\begin{aligned} \int_{298}^T Cp(f) dT &= \int_{298}^T (k_0 + k_1 T^{-\frac{1}{2}} + k_2 T^{-3}) dT \\ &= \left[k_0 T + 2k_1 T^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} k_2 T^{-2} \right]_{298}^T \\ &= k_0 T + 2k_1 T^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} k_2 T^{-2} - \left(298k_0 + 2 \times 298^{\frac{1}{2}} \cdot k_1 - \frac{1}{2} \times 298^{-2} \cdot k_2 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{一方、} \int_{298}^T Cp(o) dT &= H(\text{Fe} \cdot T) - H(\text{Fe} \cdot 298) \\ &\quad + 2(H(\text{Cr} \cdot T) - H(\text{Cr} \cdot 298)) \\ &\quad + 2(H(\text{O}_2 \cdot T) - H(\text{O}_2 \cdot 298)) \end{aligned}$$

ここで、Hultgren(1973)のエンタルピーの温度関数 ($T > 298\text{K}$) のデータを使うと、簡単な計算より、cal/mol単位で

$$\begin{cases} H(\text{Fe} \cdot T) - H(\text{Fe} \cdot 298) = 5.349T - 98231 \\ H(\text{Cr} \cdot T) - H(\text{Cr} \cdot 298) = 5.256T - 93085 \end{cases}$$

の関係が得られる。

また、 O_2 は、理想気体 (2原子分子) として扱うと、

$$H(\text{O}_2 \cdot T) - H(\text{O}_2 \cdot 298) = \frac{7}{2} R(T - 298)$$

これらを全て、J/mol単位で表すと、

$$H(\text{Fe} \cdot T) - H(\text{Fe} \cdot 298) = 22.379T + 410.999 \times 10^3$$

$$H(\text{Cr} \cdot T) - H(\text{Cr} \cdot 298) = 21.989T + 389.466 \times 10^3$$

$$H(\text{O}_2 \cdot T) - H(\text{O}_2 \cdot 298) = 29.099T - 8.672 \times 10^3$$

これより、

$$\int_{298}^T Cp(o) dt = 124.555T + 1172.587 \times 10^3$$

また、

$$\Delta H(298) = -1445.490 \times 10^3 \quad \text{J/mol}$$

したがって、
 $H(f) - H(o)$

$$\begin{aligned}
 &= \Delta H(298) + \int_{298}^T Cp(f) dT - \int_{298}^T Cp(o) dT \\
 &= -1445.490 \times 10^3 + k_0 T + 2k_1 T^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} k_2 T^{-2} - 13543.602 \\
 &\quad - 124.555 T - 1172.587 \times 10^3 \\
 &= 112.319 T - 3359.2 T^{\frac{1}{2}} + 8.383 \times 10^7 T^{-2} - 2631.621 \times 10^3 \\
 &= AT + BT^{\frac{1}{2}} + CT^{-2} + D \\
 &\quad \left(A = 112.319, B = -3359.2, \right. \\
 &\quad \left. C = 8.383 \times 10^7, D = -2631.621 \times 10^3 \right)
 \end{aligned}$$

これより、最初の式は、

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{K(T)}{K(298)} &= \int_{298}^T \frac{H(f) - H(o)}{RT^2} dT = \frac{1}{R} \int_{298}^T \left(AT^{-1} + BT^{-\frac{3}{2}} + CT^{-4} + DT^{-2} \right) dT \\
 &= \frac{1}{R} \left[A \cdot \ln T - 2B \cdot T^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{3} CT^{-3} - DT^{-1} \right]_{298}^T
 \end{aligned}$$

と書ける。ここで、

$$\begin{aligned}
 \ln K(298) &= -\frac{\Delta G(298)}{R \cdot 298} \\
 &= -\frac{-\Delta H(298) - 298 \Delta S(298)}{R \cdot 298}
 \end{aligned}$$

と表せるので、Sack and Ghiorso(1991)の298Kでのエンタルピーデータおよびエントロピーデータ

$$\Delta H(298) = -1445.490 \text{ (kJ)}, \Delta S(298) = -142.676 \text{ (J/K)}$$

を用いて、先の式を計算すると、chromite生成反応の平衡定数K(T)は、670～680Kで1以上となり、chromite(FeCr_2O_4)は、670～680Kで形成されることになる。(この温度以下であると、FeやCrの単体よりchromiteとして安定に存在することになる。)

Appendix 2 宇宙線生成核種の寄与による同位体変動の検討

宇宙線生成核種の生成は次の方程式で記述される。

$$dN_c = (mD - N_c\lambda)dt$$

N_c : 宇宙線生成核種の数

λ : 壊変定数

m : 注目している宇宙物質の質量

D : 宇宙物質単位質量あたりの生成率

初期条件「 $t=0$ で $N_c=0$ 」のもとで上式をとくと、

$$N_c = \frac{mD}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

となる。宇宙線生成核種の壊変による核の蓄積量は時刻 T において

$$\begin{aligned} & \int_0^T N_c \lambda dt \\ &= \int_0^T mD(1 - e^{-\lambda t}) dt \\ &= mD \left\{ T - \frac{1}{\lambda}(1 - e^{-\lambda T}) \right\} \\ &= mDT_{1/2} \left\{ \frac{T}{T_{1/2}} - \frac{1}{\ln 2} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{T}{T_{1/2}}} \right) \right\} \end{aligned}$$

で与えられる。ここに、 $T_{1/2}$ は考えている核種の崩壊半減期である。

さて、ここでは、1) 通常の落下前の空間における照射（銀河宇宙線による）とともに、2) Presolar grainとしての照射（太陽宇宙線による）の寄与も見積もってみる。

1) 通常の落下前の空間における照射

銀河宇宙線による ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \times 10^6 \text{ yr}$)の生成率： $^{53}\text{Mn}_s = 414 \pm 50 \text{ dpm/kgFe}$ (Nishiizumi et al., 1980)より、典型的なコンドライト隕石のFeの濃度を25.0%とすると、単位質量あたりの ^{53}Mn の生成率は表A2-1のようになる。

いま、隕石1grを考えれば、 ^{53}Mn の生成および壊変に伴う宇宙線起源の ^{53}Cr

の蓄積量は、

$$DT_{1/2} \cdot f(T/T_{1/2})$$

で与えられる。ただし、

$$f(x) = x - \frac{1}{\ln 2} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^x \right)$$

とする。

コンドライトの典型的な宇宙線照射年代として、 $T = 5 \times 10^6$ yr および $T = 2 \times 10^7$ yr (Crabb and Schultz, 1981) を考えると、宇宙線起源の蓄積 ^{53}Cr はそれぞれ表A2-2のようになる。

2) Presolar grain としての照射

次に、太陽宇宙線による、地球近傍軌道上での ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \times 10^6$ yr) の生成を考える場合、Lal and Venkatavaladan (1967)による生成率と典型的なコンドライト隕石および鉄隕石の組成から推定すると、stony dustおよびiron dustの単位質量あたりの ^{53}Mn の生成率は表A2-3のようになる。

ここで、これらのdustの典型的な宇宙線照射年代として、SiCなどから推定して $T = 1 \times 10^8$ yr を考えると、宇宙線起源の ^{53}Cr の蓄積量はそれぞれ表A2-4のようになる。

一方、隕石中の平均的なCr濃度 (コンドライト隕石: 3500 ppm; 鉄隕石: 50 ppm) および ^{53}Cr の同位体存在度0.095から推定すると、stony dustおよびiron dustに含まれる ^{53}Cr 量は表A2-5のようになる。

表A2-2、表A2-4を表A2-5と比較すると明らかのように、コンドライト隕石 (あるいは石質のダストなど) の場合には、少なくとも6~7桁の差がある。すなわち、コンドライト隕石 (あるいは石質のダストなど) 中においては宇宙線起源の ^{53}Cr は、Cr同位体比にほとんど影響を与えないことがわかる。

宇宙線起源の ^{54}Cr の影響も同様に計算され、コンドライト隕石 (あるいは石質のダストなど) の場合には、その宇宙線照射年代からも、少なくとも本研究における質量分析の精度では、これらの寄与による同位体変動は検出できないと考えうる。

Table A2-1 Production rate of ^{53}Mn produced by galactic cosmic ray.

	$D[\text{atm} / \text{gr} \cdot \text{min}]$	$DT_{1/2} [\text{atm} / \text{gr}]$
Chondrite meteorite	0.104	2.01×10^{11}

Table A2-2 Contents of galactic cosmic ray produced ^{53}Cr in chondrite meteorite.

Cosmic ray exposure age	$T = 5 \times 10^6 \text{ yr}$	$T = 2 \times 10^7 \text{ yr}$
$f(T/T_{1/2})$	0.474	4.00
$DT_{1/2} \cdot f(T/T_{1/2}) [\text{atm} / \text{gr}]$	9.53×10^{10}	8.04×10^{11}
Cosmic ray produced ^{53}Cr	$8.4 \times 10^{12} \text{ gr} / \text{gr}$	$7.1 \times 10^{11} \text{ gr} / \text{gr}$

Table A2-3 Production rate of ^{53}Mn produced in presolar grains by solar cosmic ray.

	D [atm / gr · min]	$DT_{1/2}$ [atm / gr]
Stony dust	0.9	1.75×10^{12}
Iron dust	3.2	6.22×10^{12}

Table A2-4 Contents of solar cosmic ray produced ^{53}Cr in presolar grains.

$(T = 1 \times 10^8 \text{ yr}, f(T/T_{1/2}) = 25.6)$		
	$DT_{1/2} \cdot f(T/T_{1/2})$ [atm / gr]	Cosmic ray produced ^{53}Cr
Stony dust	4.48×10^{13}	$3.9 \times 10^9 \text{ gr / gr}$
Iron dust	1.59×10^{14}	$1.4 \times 10^8 \text{ gr / gr}$

Table A2-5 Contents of ^{53}Cr in meteoritic particles.

	Cr content	^{53}Cr content
Stony dust	$3.5 \times 10^3 \text{ gr / gr}$	$3.3 \times 10^4 \text{ gr / gr}$
Iron dust	$5 \times 10^5 \text{ gr / gr}$	$4.8 \times 10^6 \text{ gr / gr}$

Appendix3 Uの自発核分裂およびMoの二重β崩壊によるRuの同位体変動

隕石に含まれているU, Mo, Ruの濃度は、各試料によって異なるが、一部のMo濃度を除いてRu以外はその濃度を定量していないので、Order計算として、典型的なOrgueilの場合(U=8.1ppb, Mo=928ppb, Ru=714ppb; 年代 t=45.6億年)で見積もってみる。

1) ウランの自発核分裂による⁹⁹, ¹⁰¹, ¹⁰², ¹⁰⁴Ruの同位体変動

ウランの自発核分裂による核分裂生成物のtotal量(ΣN)_{SF}は、

$$\begin{aligned} (\Sigma N)_{SF} &= ({}^{238}\text{U})_o - ({}^{238}\text{U})_p && ({}^{238}\text{U})_o : {}^{238}\text{Uの初生値} \\ &= ({}^{238}\text{U})_p (e^{\lambda t} - 1) && ({}^{238}\text{U})_p : \text{現在の}{}^{238}\text{U量} \\ &&& \lambda : \text{壊変定数} \end{aligned}$$

ここで、 $\lambda \ll 1$ であるから、 $e^{\lambda t} = 1 + \lambda t + \dots \approx 1 + \lambda t$

$$\begin{aligned} &= ({}^{238}\text{U})_p \lambda t \\ &= ({}^{238}\text{U})_p \cdot \ln 2 / T_{1/2} \cdot t \quad (\because \lambda = \ln 2 / T_{1/2}) \end{aligned}$$

いま、隕石1grを考えれば、上式において、

Uの濃度8.1ppbおよび²³⁸Uの同位体存在度99.2745%より

$$({}^{238}\text{U})_p = 8.04 \times 10^{-9} \text{ gr/gr}$$

また、²³⁸Uの自発核分裂の半減期は、 $T_{1/2} = 8.02 \times 10^{15} \text{ yr}$ であるから、

隕石の年代として $t = 4.56 \times 10^9 \text{ yr}$ を用いると、²³⁸Uの自発核分裂起源の核分裂生成物のtotal量(ΣN)_{SF}は、

$$(\Sigma N)_{SF} = 3.17 \times 10^{-18} \text{ gr/gr}$$

これと、²³⁸Uの自発核分裂によるRuの各同位体 (⁹⁹Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰²Ru, ¹⁰⁴Ru) のcumulative yield(累積収率)より、²³⁸Uの自発核分裂起源のRuの蓄積量は、表A3-1のようになる。

一方、隕石中のRuの各同位体 (⁹⁹Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰²Ru, ¹⁰⁴Ru) の濃度は、そのRu濃度714ppbおよびそれぞれの同位体存在度より、A3-2のようになる。

これを先の計算値と比較すると、8~9桁の差がある。すなわち、隕石中の²³⁸Uの自発核分裂起源のRuは、Ruのいずれの同位体比にもほとんど影響を与えず、本研究においても、その影響は無視できることがわかる。

2) 二重β崩壊 $^{100}\text{Mo} \rightarrow ^{100}\text{Ru}$ による ^{100}Ru の同位体変動

^{100}Mo のβ-β壊変起源の ^{100}Ru の生成量(^{100}Ru)_fは、

$$\begin{aligned} (^{100}\text{Ru})_f &= (^{100}\text{Mo})_o - (^{100}\text{Mo})_p \\ &= (^{100}\text{Mo})_p (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned}$$

λ: 壊変定数

ここで、λ ≪ 1であるから、 $e^{\lambda t} = 1 + \lambda t + \dots \approx 1 + \lambda t$

$$= (^{100}\text{Mo})_p \lambda t$$

$$= (^{100}\text{Mo})_p \cdot \ln 2 / T_{1/2} \cdot t \quad (\because \lambda = \ln 2 / T_{1/2})$$

いま、隕石1grを考えれば、上式において、

Moの濃度928ppbおよび ^{100}Mo の同位体存在度9.63%より

$$(^{100}\text{Mo})_p = 8.94 \times 10^{-8} \text{ gr/gr}$$

また、 ^{100}Mo の二重β崩壊の半減期は、現在上限値($T_{1/2} \geq 3 \times 10^{17} \text{ yr}$)しか知られていないが⁵、ここでは、 $T_{1/2} \sim 10^{18} \text{ yr}$ を

また、隕石の年代として、

$$t = 4.56 \times 10^9 \text{ yr} \text{ を用いると}$$

^{100}Mo の二重β崩壊起源の ^{100}Ru の蓄積量(^{100}Ru)_fは、

$$(^{100}\text{Ru})_f = 2.82 \times 10^{-16} \text{ gr/gr}$$

一方、隕石1gr中に含まれる ^{100}Ru の量は、

Ruの濃度714ppbおよび ^{100}Ru の同位体存在度12.61%より

$$(^{100}\text{Ru})_p = 9.00 \times 10^{-8} \text{ gr/gr}$$

これを先の計算値と比較すると、少なくとも8桁の差がある。すなわち、隕石中の ^{100}Mo の二重β崩壊起源の ^{100}Ru は、Ru同位体比にほとんど影響を与えず、本研究においても、その影響は無視できるがわかる。

Program list

Table A3-1 Ru contents produced by ^{238}U spontaneous fission

	Cumulative yield	fissiogenic Ru
^{99}Ru	6.20%	$1.97 \times 10^{-16} \text{ gr/gr}$
^{101}Ru	6.05%	$1.92 \times 10^{-16} \text{ gr/gr}$
^{102}Ru	31.62%	$1.91 \times 10^{-16} \text{ gr/gr}$
^{104}Ru	18.72%	$1.51 \times 10^{-16} \text{ gr/gr}$

Table A3-2 Ru contents in meteorites

	Isotopic abundances	Contents in meteorites
^{99}Ru	12.71%	$9.07 \times 10^{-8} \text{ gr/gr}$
^{101}Ru	17.01%	$1.21 \times 10^{-7} \text{ gr/gr}$
^{102}Ru	31.62%	$2.26 \times 10^{-7} \text{ gr/gr}$
^{104}Ru	18.72%	$1.34 \times 10^{-7} \text{ gr/gr}$

Program list

本研究で行った凝縮モデル計算の代表的なプログラムリスト(C言語)を以下に示す。

ここには、星雲の全圧力が 10^4 atmで15元素 (Au, Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, W, Tc) の場合の計算法を 1-phase modelの場合について記した。

Tcの代わりにGaあるいはMnを加えた15元素の場合には、Tcの蒸気圧(p/atm) $qa[14]=33953.0$; $qb[14]=8.280$ および元素存在度 (Atoms/ 10^6 Si) $kc[14]=0.417$ の代わりに下に示した各元素の蒸気圧および元素存在度のデータを入れて、全く同様に計算する。

	蒸気圧 (p/atm)	元素存在度 (Atoms/ 10^6 Si)
Ga	$qa[14]=13840.0$; $qb[14]=5.630$	$kc[14]=37.8$
Mn	$qa[14]=14059.0$; $qb[14]=6.410$	$kc[14]=9550$

また、3-phase modelの場合には、本文でも述べたように、

- 1) 体心立方(Cr, Mo, W)の場合
- 2) 最密充填(Os, Re, Ru, Tc)の場合
- 3) 面心立方(Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh)の場合

を独立させ、それぞれ $N=14$ を3, 4, 8に変更し、全く同様に計算する。

一方、星雲の全圧力が 10^3 atmの場合は、 $double\ ptot=1.0e-04$ を $1.0e-03$ に変更すればよいのみである。

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>

#define N 15

double ah = 3.06e+10;
char *refmet[] = { 'Au', 'Co', 'Cr', 'Fe', 'Ir', 'Mo', 'Ni',
                  'Os', 'Pd', 'Pt', 'Re', 'Rh', 'Ru', 'W', 'Tc' };

void newrap( double[], double[], double[]);
double *gauss( double *, double *);
void v_pressure( double[], double);
void e_abundance( double[]);
void ox_correct( double[], double, double);

main()
{
    int i;
    int itt;
    double tt, ph2oph2;
    double alpha[N];
    double lvp[N];
    double kc[N], kd[N]; /*kc = abundance*/

    double ke[N]; /*oxide correction*/

    double ptot = 1.0e-04;

    printf( 'input p(H2O)/p(H2) ratio : ');
    scanf( "%lf", &ph2oph2);

    for (itt=0; itt<35; ++itt){
        tt=1850.0-itt*25.0;

        v_pressure( lvp, tt);
        e_abundance( kc);
        ox_correct( ke, tt, ph2oph2);

        printf( '\n\n');
        for( i = 0; i < N; ++i){
            kd[i] = -ah / ptot * ( pow( 10.0, lvp[i]) + ke[i]);
        }

        newrap( alpha, kc, kd);

        printf( '\n\n-----final results-----\n\n');

        for( i = 0; i < N; ++i){
            printf( ' alpha(%) = %20.13e\n', refmet[i], alpha[i]);
        }
    }
}

void newrap( double a0[N], double kc[N], double kd[N])
{

```



```

double a1[N];

double *abc;

int i, j, k;

int jcount = 0;
int kbit;

double e = 1.0e-06;

double f[N];
double g[N][N], g_inv[N][N];
double univec[N];

/*initial values of alphas*/
for( i = 0; i < N; ++i){
    a0[i] = 1.0;
}

while(1){

    for( i = 0; i < N; ++i){
        f[i] = kd[i] * a0[i];
        for( j = 0; j < N; ++j){
            f[i] += ( 1 - a0[i]) * kc[j] * a0[j];
        }
    }

    kbit = 0;
    for( i = 0; i < N; ++i){
        if( fabs( f[i]) < e) kbit += 1;
    }
    if( ( kbit == N) || ( jcount == 30)) break;

    for( i = 0; i < N; ++i){
        for( j = 0; j < N; ++j){

            if( j == i){
                g[j][j] = kc[j] * ( 1 - 2*a0[j]) + kd[j];
                for( k = 0; k < N; ++k){
                    if( !( k == j)){
                        g[j][j] -= ( kc[k] * a0[k]);
                    }
                }
            }
            else{
                g[i][j] = kc[j] * ( 1 - a0[i]);
            }
        }
    }
}

```

```

for( j = 0; j < N; ++j){
  for( k = 0; k < N; ++k){
    if( k == j) univec[k] = 1.0;
    else univec[k] = 0.0;
  }

  abc = gauss( (double *)g, (double *)univec);
  for( i = 0; i < N; ++i){
    g_inv[i][j] = *( abc++);
  }
}

for( i = 0; i < N; ++i){
  a1[i] = a0[i];
  for( j = 0; j < N; ++j){
    a1[i] -= g_inv[i][j] * f[j];
  }
}

for( i = 0; i < N; ++i){
  a0[i] = a1[i];
}

jcount++;
} /*<---end of while roop----*/
} /*<---end of function newrap()----*/

double *gauss( double *aa, double *bb)
{
  double a[N][N], b[N];
  double x[N];
  double dummy[N], dummy_b;
  int i, j, k, l;

  for( i = 0; i < N; ++i){
    for( j = 0; j < N; ++j){
      a[i][j] = *( aa++);
    }
    b[i] = *( bb+i);
  }

  for( l = 0; l < N-1; ++l){
    k = l;
    for( i = l+1; i < N; ++i){
      if( fabs( a[k][l]) < fabs( a[i][l])) k = i;
    }

    for( j = 0; j < N; ++j){
      dummy[j] = a[l][j];
      a[l][j] = a[k][j];
      a[k][j] = dummy[j];
      dummy_b = b[l];

```

```

        b[1] = b[k];
        b[k] = dummy_b;
    }

    for( i = 1+1; i < N; ++i){
        for( j = 1+1; j < N; ++j){
            a[i][j] = a[i][j] - a[1][j] * a[i][1] / a[1][1];
        }
        b[i] = b[i] - b[1] * a[i][1] / a[1][1];
    }
}

x[N-1] = b[N-1] / a[N-1][N-1];
for( i = N-2; i > -1; --i){
    for( j = i+1; j < N; ++j){
        b[i] = b[i] - a[i][j] * x[j];
    }
    x[i] = b[i] / a[i][i];
}

return( x);
}

void v_pressure( double lvp[N], double tt)
{
    double qa[N], qb[N];
    int i;

    qa[0] = 18770.0;  qb[0] = 6.510;  /*Au*/
    qa[1] = 21800.0;  qb[1] = 7.300;  /*Co*/
    qa[2] = 20400.0;  qb[2] = 7.36;   /*Cr*/
    qa[3] = 20900.0;  qb[3] = 7.10;   /*Fe*/
    qa[4] = 34800.0;  qb[4] = 7.920;  /*Ir*/
    qa[5] = 34834.0;  qb[5] = 7.970;  /*Mo*/
    qa[6] = 22130.0;  qb[6] = 7.500;  /*Ni*/
    qa[7] = 40986.0;  qb[7] = 8.030;  /*Os*/
    qa[8] = 19343.0;  qb[8] = 6.250;  /*Pd*/
    qa[9] = 29246.0;  qb[9] = 7.620;  /*Pt*/
    qa[10] = 40490.0; qb[10] = 7.550; /*Re*/
    qa[11] = 28622.0; qb[11] = 7.660; /*Rh*/
    qa[12] = 33919.0; qb[12] = 8.100; /*Ru*/
    qa[13] = 44605.0; qb[13] = 7.500; /*W*/
    qa[14] = 33953.0; qb[14] = 8.280; /*Tc*/

    for( i = 0; i < N; ++i){
        lvp[i] = -qa[i]/tt + qb[i];
    }
}

void e_abundance( double kc[N])
{
    /*metallic element abundance*/
    kc[0] = 0.187;   /*Au*/
    kc[1] = 2250.0;  /*Co*/
}

```

```

kc[2] = 1.35e+04; /*Cr*/
kc[3] = 9.00e+05; /*Fe*/
kc[4] = 0.661; /*Ir*/
kc[5] = 2.55; /*Mo*/
kc[6] = 4.93e+04; /*Ni*/
kc[7] = 0.675; /*Os*/
kc[8] = 1.39; /*Pd*/
kc[9] = 1.34; /*Pt*/
kc[10] = 0.0517; /*Re*/
kc[11] = 0.344; /*Rh*/
kc[12] = 1.86; /*Ru*/
kc[13] = 0.133; /*W*/
kc[14] = 0.417; /*Tc*/
}

void ox_correct( double ke[N], double tt, double ph2oph2)
{
    double sqrpo2;

    /*equilibrium constants*/
    double kco;
    double kcr[3];
    double kfe;
    double kir[2];
    double kmo[3];
    double kni;
    double kos;
    double kpd;
    double kpt;
    double kre;
    double krh;
    double kru;
    double kw[7];

    sqrpo2 = ph2oph2 * pow( 10.0, ( -13038.0/tt + 2.972));

    /*-----Au-----*/
    ke[0] = 0.0;

    /*-----Co-----*/
    kco = pow( 10.0, ( -16164.0/tt + 5.71)); /*Co0*/
    ke[1] = kco * sqrpo2;

    /*-----Cr-----*/
    kcr[0] = pow( 10.0, ( -9218.0/tt + 5.07)); /*Cr0*/
    kcr[1] = pow( 10.0, ( 4532.0/tt + 1.29)); /*CrO2*/
    kcr[2] = pow( 10.0, ( 15657.0/tt - 3.92)); /*CrO3*/
    ke[2] = kcr[0] * sqrpo2;
    ke[2] += kcr[1] * sqrpo2 * sqrpo2;
    ke[2] += kcr[2] * pow( sqrpo2, 3.0);

    /*-----Fe-----*/
    kfe = pow( 10.0, ( -11966.0/tt + 4.40)); /*Fe0*/
    ke[3] = kfe * sqrpo2;

```

```

/*-----Ir-----*/
kir[0] = pow( 10.0, ( -993.4/tt - 2.30)); /*Ir03*/
kir[1] = pow( 10.0, ( -15865.0/tt + 5.93)); /*Ir203*/
ke[4] = kir[0] * pow( sqrpo2, 3.0);
ke[4] += kir[1] * pow( sqrpo2, 3.0) * 2.0;

/*-----Mo-----*/
kmo[0] = pow( 10.0, ( -15866.0/tt + 5.28)); /*Mo0*/
kmo[1] = pow( 10.0, ( 836.0/tt + 1.67)); /*Mo02*/
kmo[2] = pow( 10.0, ( 18243.0/tt - 2.97)); /*Mo03*/
ke[5] = kmo[0] * sqrpo2;
ke[5] += kmo[1] * sqrpo2 * sqrpo2;
ke[5] += kmo[2] * pow( sqrpo2, 3.0);

/*-----Ni-----*/
kni = pow( 10.0, ( -15542.0/tt + 4.60)); /*Ni0*/
ke[6] = kni * sqrpo2;

/*-----Os-----*/
kos = pow( 10.0, ( 17240.0/tt - 7.49)); /*Os04*/
ke[7] = kos * pow( sqrpo2, 4.0);

/*-----Pd-----*/
kpd = pow( 10.0, ( -18227.0/tt + 4.03)); /*Pd0*/
ke[8] = kpd * sqrpo2;

/*-----Pt-----*/
kpt = pow( 10.0, ( -8585.0/tt + 0.20)); /*Pt02*/
ke[9] = kpt * pow( sqrpo2, 2.0);

/*-----Re-----*/
kre = pow( 10.0, ( 57478.0/tt - 18.6)); /*Re207*/
ke[10] = kre * pow( sqrpo2, 7.0) * 2.0;

/*-----Rh-----*/
krh = pow( 10.0, ( -9866.0/tt + 1.08)); /*Rh02*/
ke[11] = krh * pow( sqrpo2, 2.0);

/*-----Ru-----*/
kru = pow( 10.0, ( 9647.0/tt - 7.88)); /*Ru04*/
ke[12] = kru * pow( sqrpo2, 4.0);

/*-----W-----*/
kw[0] = pow( 10.0, ( -21768.0/tt + 5.25)); /*W0*/
kw[1] = pow( 10.0, ( -3630.0/tt + 1.93)); /*W02*/
kw[2] = pow( 10.0, ( 15374.0/tt - 2.94)); /*W03*/
kw[3] = pow( 10.0, ( 59725.0/tt - 12.1)); /*W206*/
kw[4] = pow( 10.0, ( 87889.0/tt - 20.0)); /*W308*/
kw[5] = pow( 10.0, ( 103945.0/tt - 24.3)); /*W309*/
kw[6] = pow( 10.0, ( 143766.0/tt - 35.3)); /*W4012*/
ke[13] = kw[0] * sqrpo2;
ke[13] += kw[1] * pow( sqrpo2, 2.0);
ke[13] += kw[2] * pow( sqrpo2, 3.0);

```

```
ke[13] += kw[3] * pow( sqrho2, 6.0) * 2.0;
ke[13] += kw[4] * pow( sqrho2, 8.0) * 3.0;
ke[13] += kw[5] * pow( sqrho2, 9.0) * 3.0;
ke[13] += kw[6] * pow( sqrho2, 12.0) * 4.0;
/*-----Tc-----*/
ke[14] = 0.0;
}
```





Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3Color Black

Kodak Gray Scale



A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

© Kodak, 2007 TM Kodak