

- ある核種の単位時間の崩壊量は、 $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$
 → 積分して $N = N_0 e^{-\lambda t}$
- 半減期 $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$
- λ : 通常の P と T では、核種固有の一定の値をとる。
- 生成量 D は、 $\frac{dD}{dt} = \lambda N \rightarrow D = N_0(1 - e^{-\lambda t}) + D_0$
 → $D = N(e^{\lambda t} - 1) + D_0$
- 放射線変起源でないものを D_s として、 D_s で割ると
 - $\frac{D}{D_s} = \frac{N}{D_s}(e^{\lambda t} - 1) + \frac{D_0}{D_s}$

現在観測される「放射線変起源÷非放射線変」

現在の「親核種÷非放射線変」

- この $\frac{D}{D_s}$ と $\frac{N}{D_s}$ についてプロット → アイソクロン

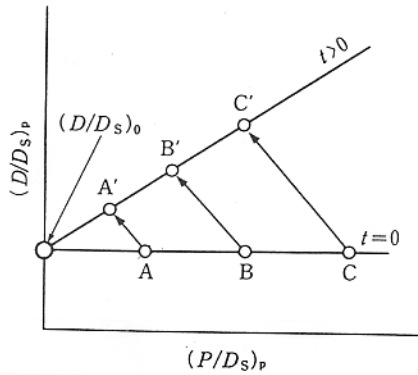


図 6.2 アイソクロンの概念図。直線 A'-B'-C' のこう配が $(e^{\lambda t} - 1)$ に、y 切片が初生値 $(D/D_s)_0$ に相当する。

<例>

・ Rb, Sr (ルビジウム-ストロンチウム法)

- 半減期が長いので、 $e^{\lambda t} - 1 \approx \lambda t$
- $$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{now}} = \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{now}} \lambda t + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0$$

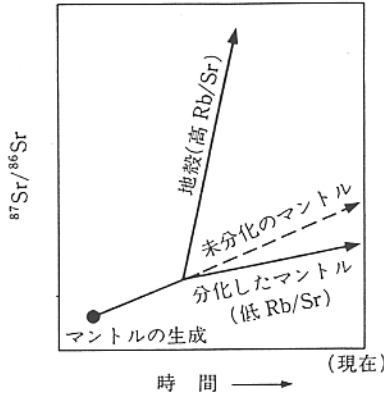


図 6.3 マントルおよび地殻の ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ 比の進化モデル。

・ K, Ar (カリウム-アルゴン法)

- ${}^{40}\text{K} \rightarrow {}^{40}\text{Ar}$ (電子捕獲) と ${}^{40}\text{K} \rightarrow {}^{40}\text{Ca}$ (β -崩壊)
- $$\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{now}} = \frac{\lambda_e}{\lambda_e + \lambda_\beta} \left(\frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{now}} (e^{(\lambda_e + \lambda_\beta)t} - 1) + \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_0$$
- Ar は中生代、新生代以降現在の大气と同じ同位対比を持っていることが知られている。→ 一つの資料から年代を得られる。

・ U, Th, Pb (ウラン-トリウム-鉛法)

- ${}^{238}\text{U}$ 、 ${}^{235}\text{U}$ 、 ${}^{232}\text{Th} \rightarrow {}^{206}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$
- 一つの資料から ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 、 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ の 3 種の同位対比が得られるので、相互比較が出来る。

- 半減期が長く、 10^9 年スケールの同定に適する。
- ・ Sm、Nd (サマリウム-ネオジム法)
 - $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$
 - Rb-Sr 法と同じ。マントル、地核の進化の議論
- ・ C (放射性炭素)
 - ^{14}C (半減期: 5730年)
 - 宇宙線、上層大気から供給→大気水圏で炭素が固定されたものに適用。

表 6.1 年代測定法に用いられる放射性核種の特徴

親核種	壊変方式*	半減期(年)	安定娘核種
^{14}C	β^-	5.73×10^3	^{14}N
^{40}K	E. C., β^-	1.25×10^9	^{40}Ar , ^{40}Ca
^{87}Rb	β^-	4.88×10^{10}	^{87}Sr
^{138}La	β^- , E. C.	3.2×10^{11}	^{138}Ce , ^{138}Ba
^{147}Sm	α	1.06×10^{11}	^{143}Nd
^{176}Lu	β^-	3.57×10^{10}	^{176}Hf
^{187}Re	β^-	4.3×10^{10}	^{187}Os
^{232}Th	$6\alpha + 4\beta^-$	1.40×10^{10}	^{208}Pb
^{235}U	$7\alpha + 4\beta^-$	7.04×10^8	^{207}Pb
^{238}U	$8\alpha + 6\beta^-$	4.47×10^9	^{206}Pb

* α : α 壊変, β : β 壊変, E. C.: 電子捕獲

7章 安定同位体地球化学の基礎

from 松尾隆士 (地球化学, 講義社サイエンス 1987, 1989より)

- ・ 同位対比：通常 最も存在する同位体に対する、2番目に多い同位対比。

- 例：D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$
- 千分偏差 $\delta = (R_x/R_{st}-1) \times 1000$ (%)
 - R_x ：対象となる同位対比、 R_{st} ：標準同位対比

表 7.1 国際標準物質の同位体比

同位体比	標準物質略号	標準物質同位体比の絶対値
D/H	V-SMOW	1.558×10^{-4}
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW	2.005×10^{-3}
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB	1.122×10^{-2}
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT	4.500×10^{-2}
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Air	3.663×10^{-3}

ただし、V-SMOW：Standard mean ocean water (標準平均海水)、V-PDB：Belemnite from Peedee formation (Peedee層のペレムナイト化石)、CDT：Troilite from Canyon Diablo meteorite (Canyon Diablo隕石中のトロイライト)、である。表中の略号の先頭にあるVは、最近、国際標準物質の管理をしているVienna-IAEAにちなんだものである

- ・ 同一元素に対して、二つの物質間で同位対比に偏りがあるとき、

$$\boxed{\text{A: } R_A} \quad \boxed{\text{B: } R_B} \quad \alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1+10^{-3}\delta_A}{1+10^{-3}\delta_B}$$

- ・ 近似的に $10^3 \ln \alpha_{A-B} \cong \delta_A - \delta_B$

<天然での例>

・ 水素同位対比

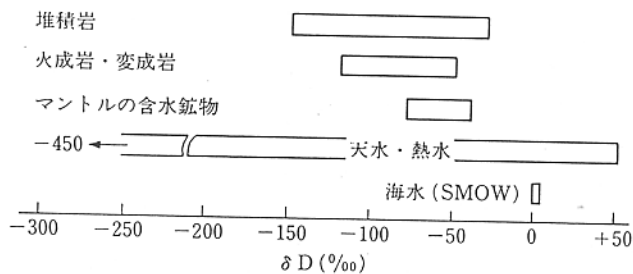


図 7.1 天然における水素同位体比 (δD 値) の変動。

・ 酸素同位対比

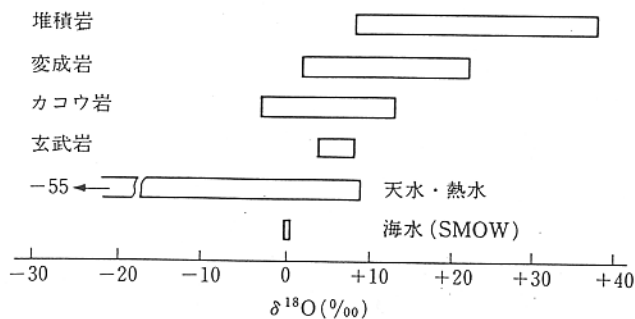


図 7.2 天然における酸素同位体比 ($\delta^{18}O$ 値) の変動。

・ 炭素同位対比

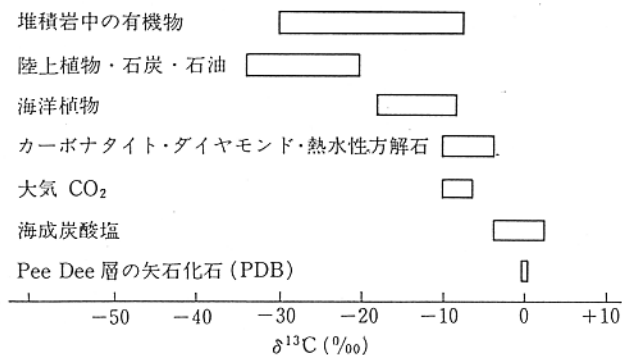


図 7.3 天然における炭素同位体比 ($\delta^{13}C$ 値) の変動。

・ 硫黄同位体比

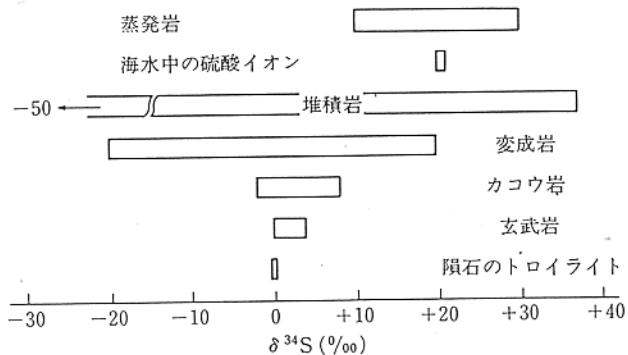


図 7.4 天然における硫黄同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$ 値) の変動.

・ ヘリウム同位体比

- He は安定→途中で同位体変化していない→起源の同定がしやすい

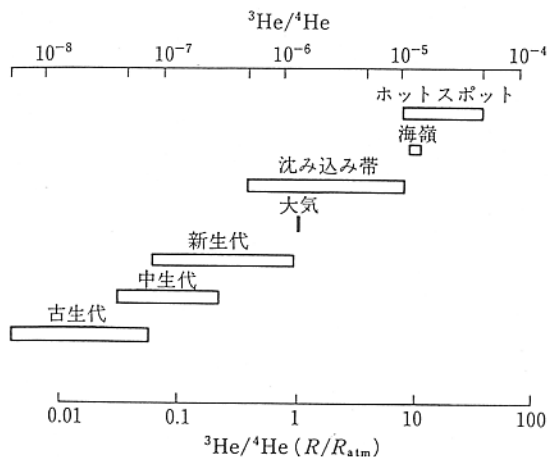


図 7.5 天然におけるヘリウム同位体比の変動。
(佐野有司, 地球化学, 22, 4 (1988))

<同位体比変動の要因>

・ 概略

1) 動的同位体効果

速度論的 (核酸、蒸発など)、結合エネルギー

2) 平衡同位体効果

① 蒸発-凝縮過程



・ 動的同位体効果

◇ 例えば、分子の平均並進速度は

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m} \rightarrow \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

例: $H_2^{16}O$ と $H_2^{18}O$ の場合、 $\bar{v}_1/\bar{v}_2 = \sqrt{20/18} = 1.054$

◇ 結合エネルギー

ゼロ点エネルギーの変化 $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$

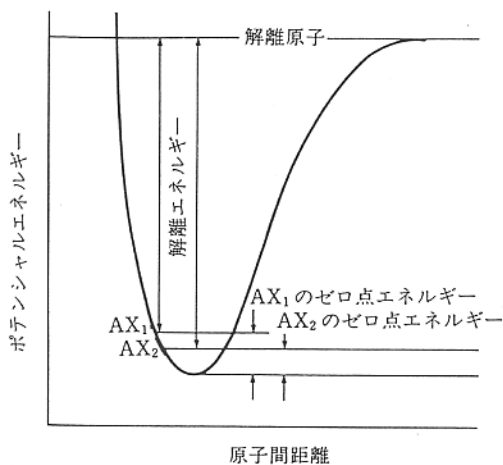


図 7.6 分子 AX のポテンシャルエネルギー曲線。軽い同位体分子 AX₁ のゼロ点エネルギーは、同位体分子 AX₂ のそれより大きく、したがって前者の解離エネルギーは後者のそれより小さい。

・ 平衡同位体効果 (蒸発-凝縮)

◇ 同位体化合物の蒸気圧差

$$\ln(p_1/p_2) = \frac{C}{T} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right)$$

<例> H_2^{16}O 、 HD^{16}O 、 D_2^{16}O の 3 種類の蒸気圧の関係について上式より

分子量: $\text{H}_2^{16}\text{O}=18$

$\text{HD}^{16}\text{O}=19$

$\text{D}_2^{16}\text{O}=20$

$$\ln(p_{\text{HD}}/p_{\text{H}_2}) = \frac{C}{T} \left(\frac{1}{19} - \frac{1}{18} \right) = \frac{-C/T}{18 \cdot 19}, \quad \ln(p_{\text{HD}}/p_{\text{D}_2}) = \frac{C}{T} \left(\frac{1}{19} - \frac{1}{20} \right) = \frac{C/T}{19 \cdot 20},$$

$$\ln(p_{\text{HD}}) - \ln(p_{\text{H}_2}) = -\frac{20}{18} \ln(p_{\text{HD}}) + \frac{20}{18} \ln(p_{\text{D}_2})$$

$$\therefore \ln p_{\text{HD}}^{19/9} = \ln p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{D}_2}^{10/9}$$

$$p_{\text{HD}} = \left(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{D}_2}^{10/9} \right)^{9/19}$$

→幾何学平均の法則

◇ 分別係数

- 水相と気相間の ^{18}O の分別係数について

→ H_2^{16}O と H_2^{18}O の比較

$$\alpha_{\text{liq-vap}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{liq}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{vap}}} = \frac{\left(X_{\text{H}_2^{18}\text{O}} / X_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \right)_{\text{liq}}}{\left(P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}^b / P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^b \right)_{\text{vap}}}$$

(N神さんが得意な) ラウールの法則より

$$\alpha_{\text{liq-vap}} = \frac{P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}}$$

- 水相と気相間の ^{18}O の分別係数

→ H_2^{16}O と HD^{16}O の比較 (教科書に情報が書いていない!)

$$\alpha_{\text{D/H liq-vap}} = \frac{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}} \right)_{\text{liq}}}{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}} \right)_{\text{vap}}} = \frac{\left(X_{\text{HD}^{16}\text{O}} / 2X_{\text{H}_2^{16}\text{O}} \right)_{\text{liq}}}{\left(P_{\text{HD}^{16}\text{O}}^b / 2P_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^b \right)_{\text{vap}}}$$

ラウールの法則から、
$$= \frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{HD^{16}O}}$$

幾何学平均の法則を用いれば、
$$= \frac{P_{H_2^{16}O}}{(P_{H_2^{16}O} \cdot P_{D_2^{16}O})^{1/2}} = \left(\frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{D_2^{16}O}} \right)^{1/2}$$

・ 同位体交換反応



反応式の平衡係数は、

$$K = \frac{[AX_2]/[AX_1]}{[BX_2]/[BX_1]} = \frac{(X_2/X_1)_{AX}}{(X_2/X_1)_{BX}}$$

$$= \alpha_{AX-BX}$$

◇ ちなみに、反応係数 K は、 $-RT \ln K = \Delta G^0$ より標準自由エネルギーから求められる。

◇ 実験的に以下のような関係式が見いだされている (酸素にはよく合う)。 $1000 \ln \alpha = A \times \frac{10^6}{T^2} + B$

◇ もちろん、もっと複雑な振る舞いとするもの (e.g. 水素) もある。

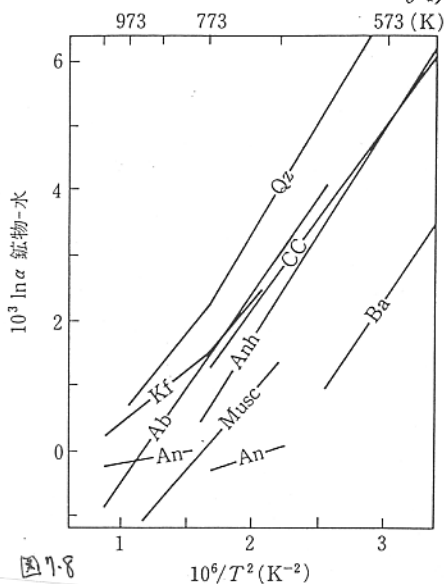


図 7.8

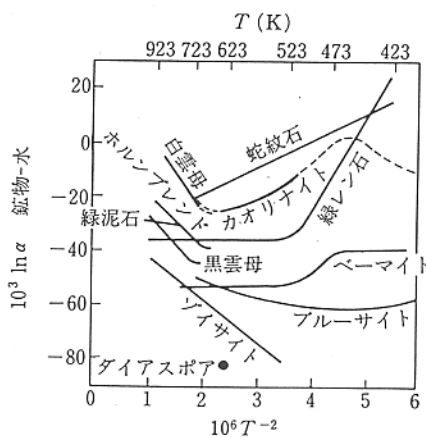


図 7.9 実験的に決められた鉱物-水系の水素同位体分別係数の温度依存性。
(Valley, J.W., Taylor, Jr., H.P. and O'Neil, J.R. (eds.), *Stable Isotopes High Temperature Processes*, 16, 29 (1986))

Ab: 曹長石 (albite), An: 灰長石 (anorthite), Anh: 硬セッコウ (anhydrite), Ba: 重晶石 (barite), CC: 方解石 (calcite), Kf: カリ長石 (K-feldspar), Musc: 白雲母 (muscovite), Qz: 石英 (quartz).