

# 二次イオン質量分析法による安定同位体比分析 — 造岩鉱物中の拡散キネティクス研究 —

森 下 祐 一<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

地質調査所では岩石・鉱物中の軽元素 (O, H, C, S) の安定同位体比分析を鉱床成因研究の一手法として積極的に行ってきた (例えば, 酸素・水素同位体: Matsuhisa et al., 1980, 酸素・炭素同位体: Matsuhisa et al., 1985; Morishita, 1991, 硫黄同位体: Sasaki and Ishihara, 1979). 同位体分析手法は確立しているが, 微小領域の同位体比分析が可能になれば, より精密な議論が行えるようになることが期待される. この目的を達成するため, レーザープローブ法やイオンマイクロプローブ法の開発研究が行われてきている. SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, 二次イオン質量分析法) は非常に強力な分析法であり, その実力の一端は本特集の中で紹介されているが, 高価なこと (~数億円) が一つの障害となり, 普及が遅れているものと推察される.

SIMS が活躍している分野は広いが, ここでは安定同位体比分析をする場合の特徴を示し, 拡散研究への適用について述べる. 拡散研究では深さ方向の分析が重要な意味を持っており, 他の分析装置では行えないデプス・プロファイリング (depth profiling) 分析が SIMS の最も強力な機能の一つであると強調したい. 造岩鉱物を対象とした拡散キネティクス (diffusion kinetics) 研究は SIMS の登場により飛躍的に進展し, 従来扱えなかった小さな拡散係数が高精度で測定できるようになった. 筆者は米国ブラウン大学 (Brown Univ.) の Visiting Scientist として同大学及び MIT で SIMS を用いた拡散キネティクス研究を行っており, SIMS に対する熱い思いを吐露したのが本稿である.

## 2. 安定同位体比分析

軽元素 (O, H, C, S) の安定同位体比分析では岩石・鉱物を気体にしてから質量分析するので, 気体を調製する前処理が分析の重要な部分を占める. コンベンショナル

な前処理法では, 物理的または化学的方法で分離した岩石・鉱物試料 (例えば, 石英の  $\delta^{18}\text{O}$  値を再現性良く測定するためには, 10mg 程度) を試薬で分解し, 気体試料を得る. これに対しレーザープローブ法では, 岩石・鉱物試料にレーザービームを照射することにより分析対象部分を熱分解し, それを気体試料に転換する. 一方, イオンマイクロプローブ法では, 一次イオンビームで試料表面をスパッタリングし, 二次イオンを直接測定する. これら3つの方法で微小領域の同位体比分析がどのように行われてきたのか, 簡単に述べることにする.

### 2.1 コンベンショナルな分析法

20世紀初頭から安定同位体の性質について種々議論されてきたが, H. C. Urey らは水素と重水素の性質の違いに着目して研究を進め, さらに他の同位体の性質についても考察を重ねてきた. Urey (1947) は, 物質間の同位体分別が温度の関数であることに着目し, 炭酸カルシウム (貝殻等) と水 (海水) の酸素同位体比を測定することにより, 古海水温を推定することができることを示唆した. この重要な指摘を受け, 炭酸カルシウムと水について, 酸素同位体分別の温度依存性に関する実験・理論的研究 (例えば, Epstein et al., 1953; Craig, 1965) やフィールド試料を測定した研究 (例えば, Emiliani, 1955, 1966; Emiliani and Shackleton, 1974; CLIMAP, 1976) が行われてきた.

有孔虫は炭酸カルシウム殻を持つ有力な研究対象だが, 分析必要量を集めるのは容易なことではない. 5mg の炭酸カルシウムを集めるためには, 100-400 個体の有孔虫が必要である (Emiliani, 1955). 分析試料の量を減らすと分析精度が下がる. 質量分析計のインレット・システムを工夫することにより, 有孔虫殻1個体ごとの同位体比を測定できるようにした例 (和田他, 1982) では, キャピラリーにおける同位体分別が生じる等, 試料の量を減らすことによる難しい問題が生じる. また, 分析したい微小領域のみを岩石・鉱物試料から機械的に取り出すのは難しく, コンベンショナルな方法で微小領域の同

1) 地質調査所 鉱物資源部

キーワード: 二次イオン質量分析法, 安定同位体比分析, 拡散, 造岩鉱物, 閉鎖温度, SIMS

位体比分析を行うことには一定の限度があると言わざるを得ない。

## 2.2 レーザーマイクロプローブ法

レーザープローブ法は、気体試料の質量分析を行う点ではコンベンショナルな方法と同じだが、前処理法が異なっている。レーザービームの照射により、岩石・鉱物試料の微小領域を加熱して分析試料を得るのである。Sharp (1990) は  $\text{BrF}_3$  雰囲気下で珪酸塩鉱物の粉末試料に  $\text{CO}_2$  レーザー光 (直径  $100\mu\text{m}$ , 波長  $10.6\mu\text{m}$ ) を照射して  $\text{O}_2$  を抽出した。これを  $\text{CO}_2$  に転換した後に質量分析計で分析するが、 $\delta^{18}\text{O}$  値をコンベンショナルな方法と同様の精度 ( $\pm 0.1\%$ ) で測定することができた。岩石・鉱物試料の表面にレーザー光を照射してピットを生じさせるスポット分析 (in situ) では期待した値が得られず、何らかの同位体分別が起きていると考えられる。この方法による酸素同位体比の測定はまだ十分に実用的とはいえず、現在研究が進められている。

硫黄同位体比測定実験では、酸素雰囲気中に硫化鉱物試料を置き、Nd-YAG レーザー等のレーザービームにより  $\text{SO}_2$  を生成させる (Kelley and Fallick, 1990; Crowe et al., 1990)。こうして得た  $\text{SO}_2$  の  $\delta^{34}\text{S}$  値は質量分析計で測定するが、コンベンショナルな方法で得た値と異なることが知られている。この同位体分別は鉱物ごとに異なっており、補正値を計算で求める。

## 2.3 イオンマイクロプローブ法

イオンマイクロプローブ法 (走査型 SIMS を特にこう呼ぶ) は、試料にイオンビームを照射し、二次イオンの質量分析を行う測定法である。一次イオンビームを  $1\mu\text{m}$  程度に絞ることは容易であり、空間分解能はレーザープローブに比べてかなり高い。このため、微弱な二次イオンを扱う必要があり、ファラデーカップ・コレクターの代りに通常は二次電子増倍管を用いる。また、一次イオンビームによるスパッタリングのため、深さ方向の分析可能性がアприオリに内在している。測定条件を選べば、深さ方向の分解能はかなり高くなり、nm オーダーの空間分解能が得られる。後に述べる SIMS の拡散実験への応用は、この特徴を巧みに使ったものである。ここでは、SIMS を用いて天然の硫黄同位体比、酸素同位体比を測定した例を紹介する。

### 2.3.1 硫黄同位体比

Eldridge et al. (1987) は SHRIMP (Sensitive High mass Resolution Ion Micro Probe) と呼ばれる SIMS を使って硫化物の硫黄同位体比を測定した。一次イオンには、約  $3\text{nA}$ ,  $10\text{kV}$  の  $\text{O}^-$  を使い、スパッターされた二次イオンの  $\text{S}^+$  を測定する。 $^{32}\text{S}^+$  に対する妨害イオンとして  $^{64}\text{Zn}^{2+}$  や  $^{16}\text{O}_2^+$  が考えられるが、高い質量分解能

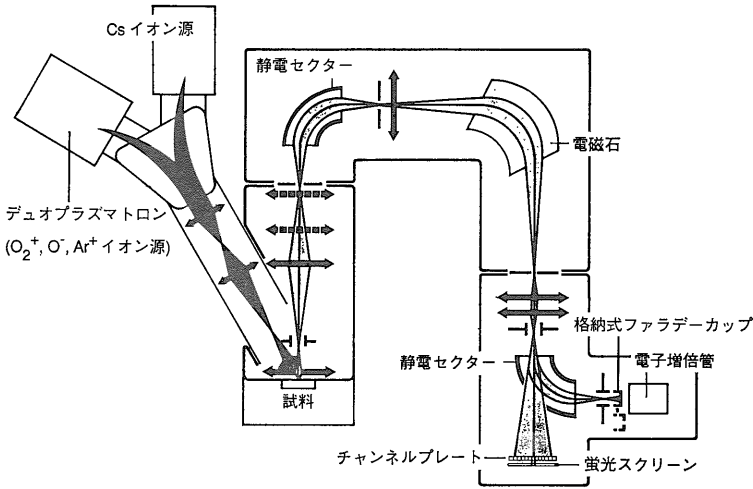
( $M/\Delta M=4500$ ) のため、それぞれのピークを分離・検出することができる。SHRIMP による  $\delta^{34}\text{S}$  測定の精度は  $\pm 2\%$  (2) である。硫黄は負に荷電したイオンをつくり易いので、一次イオンに  $\text{O}^+$  を使い、二次イオンとして  $\text{S}^-$  を測定することも可能である。方鉛鉱では  $\text{S}^+$  に比べて  $\text{S}^-$  のイオン化効率が非常に大きくなり、他の硫化物でもその傾向が見られる (Eldridge et al., 1989)。

### 2.3.2 酸素同位体比

天然試料中の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比は  $0.002$  程度であり、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  比に比べて 20 分の 1 以下である。このことは、酸素同位体比の測定では、出力の大きく異なる二次イオンビームを扱わざるを得ないことを示している。Giletti and Shimizu (1989) は Cameca IMS 4f イオンマイクロプローブ (第 1 図) を一部改良して斜長石の酸素同位体比分析を行った。彼らは一次イオンに  $\text{Cs}^+$  を使い、ビーム径は  $1\mu\text{m}$  程度に絞った。この一次イオンビームは  $10\text{keV}$  まで加速されて ( $\sim 10\text{pA}$ ) 試料表面をスパッタリングし、二次イオン ( $\text{O}^-$ ) が飛び出す。試料表面が帯電するとイオン化効率が低くなるが、これを防ぐために電子銃が備えられている。二次イオンビームと同じ  $4500\text{V}$  の加速電圧が逆向きにかけられた電子流により、試料表面が正に帯電した分だけ電子が供給される。もし帯電していなければ、余分の電子は弱い磁場により捨てられる。

もう一つの改良は、ピークの切換えを電気的に行えるようにしたことである。磁場の強さを変えて異なる  $m/e$  (イオンの質量/イオンの電荷) 比に合わせるには、一定の時間が必要である。このため、 $^{16}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  を交互に測定する上で、ビームや測定系の安定性の問題が生じる。両ピークをほぼ同一条件で測定するためには、スイッチング時間を非常に短くする必要がある。Giletti and Shimizu (1989) はカメカ社の協力を得て磁場セクタ内に静電プレート置き、二次イオンを電気的にピークスイッチングして酸素同位体比を測定した。しかし、測定条件を厳密に等しくするためには、二つのピークを同時に測定する必要がある。現在開発の進められているマルチコレクターを備えた SIMS を使えば、この問題は解決するはずである。以上の条件で斜長石の単結晶を分析したところ、得られた  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比の繰り返し測定再現性は  $1.1\%$  の範囲に収束した。予察的研究としては良好な結果が得られたが、今後、斜長石以外の鉱物の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比を求め、鉱物間の相対値を検討することが望まれる。

この他、イオン検出系の問題として、イオンカウンティング法における二次電子増倍管のデッドタイムが測定に与える影響がある。 $^{16}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  のように存在度が 500 倍も異なるシグナルを同一条件で扱う時には、この問題は避けられない。現状では、一定の補正を行うか、 $^{18}\text{O}$  を



第1図 Cameca IMS 4f のイオン光学系 (カメカ社資料による)。図中の矢印はレンズを示す。ファラデーカップは通常点線の位置で待機しているが、イオン量が増えて電子増倍管が飽和すると自動的に電子増倍管の前へ入る。

長く測定するのだが、本質的な解決策は短いデッドタイムを持つ電子増倍管を探すことである。最近、電子増倍管が小型になり、立上り時間が速くなっている。また、時間応答特性に優れた MCP (マイクロチャンネルプレート) をイオンカウンティング用に使うなどの方法が開発されてきており、この問題は改善されつつある。

### 3. 拡散キネティクス研究<sup>1</sup>

気体または液体中の拡散は様々な分野で見られ、良く知られた現象の一つである。一方、固体中の拡散速度は常温では極めて小さく、高温でやっと測定可能になるので、あまり日常的な現象ではない。固体中の拡散は原子のでたらめなジャンプ運動や格子欠陥と関係が深い。固体の結晶構造や拡散種の性質に規制されることは容易に想像できる。金属、半導体、セラミックスを対象とした拡散機構の研究は、それぞれを扱う分野で行われてきた。例えば、半導体を加工して接合デバイスを作製するには、ドナーまたはアクセプター不純物をドーピングする必要がある。その手法の一つに「拡散法」があり、ドナーやアクセプターをシリコンやゲルマニウム中に拡散さ

せることにより、非常に小さなトランジスターをつくることができる。ここで、例えばシリコン中のドナーとアクセプター原子の拡散率が異なっていることが重要で、両者を同時に拡散させることにより p-n 層をつくることができる。

拡散現象を説明するための機構については比較的簡単な構造をもつ金属で詳しい研究が行われている。また、珪酸塩ガラスや酸化物の拡散実験も早くから行われてきた。一方、造岩鉱物の主要な構成要素である珪酸塩鉱物は一般に拡散係数が小さいので、珪酸塩ガラス等を対象にした実験と同じ手法では無理がある。しかし、珪酸塩鉱物は変成岩や火成岩の中で高温で長期間保持されること

が多く、拡散現象を議論する必要は大いにある。そこで、SIMS を用いた実験が脚光を浴びることになる。SIMS を用いた拡散実験法は次章で詳述する。

拡散現象の駆動力 (driving force) が濃度勾配である場合は化学拡散 (chemical diffusion) と呼ばれ、良く知られた現象である。これに対し、濃度勾配によらない自己拡散 (self diffusion) も重要で、同位体交換反応と見なすこともできる。ここまで述べてきた拡散は、結晶格子内におけるもので、格子拡散 (lattice diffusion) または volume diffusion と呼ばれる。これに対して、結晶と結晶の間を拡散していく現象は粒界拡散 (grain boundary diffusion)、結晶表面を移動するものは表面拡散 (surface diffusion) と言う。本稿で扱うのは、このうちの格子拡散である。

拡散実験法の一つは、試料の表面に放射性物質を塗布する方法である。高温でアニールした後に試料表面から薄い層を次々に削り取り、それぞれの放射能強度を測定することにより拡散係数を求める。この方法では、深さ方向のセクションに分けて測定するため、空間分解能が低い欠点がある。同じ理由で、ごく浅い拡散プロファイル (深さ数  $\mu\text{m}$  以下) の測定は不可能である。このため、拡散係数の大きい珪酸塩ガラス等の測定には有用だが、珪酸塩鉱物の実験には適さない場合が多い。一方、バルク・イクステンジ (bulk exchange) 法またはインテグレイティング (integrating) 法は珪酸塩鉱物の実験に使われてきた。特定の陽イオン (例えば, Lin and Yund, 1972) や酸素同位体 (例えば, Giletti and Anderson, 1975) を濃縮した溶液と、粒径を揃えた試料粉末を高温で反応

<sup>1</sup> 日本では kinetics をカイネティクスと呼ぶ人が多い。AGU の予聴会でそのように喋った所、ブラウン大の教授から「キネティクスと発音せよ」とのコメントがあった。「英国式発音としては正しいのでは？」との問いに、「他の国のことは知らないが、米国では正しくない」との返事で、同席者も皆うなずく。事実、滯米中にカイネティクスという音は一度も聞かなかった。

させ、マテリアル・バランスから拡散係数を計算で求めるのである。しかし、この方法では拡散係数の計算に当り拡散モデルを仮定する必要があるため、拡散異方性があったとしてもそれを評価することができない欠点がある。また、文字通り全体の収支だけを測定するので、直接的な方法とは言えない。例えば、試料表面で溶解や沈澱など拡散以外の現象が起きると、実験結果に大きなエラーが生じてしまう。

SIMS を用いた実験では、これら問題点のほとんどが解決する。拡散係数の小さな珪酸塩鉱物を如何に料理するのか、次に紹介したい。

#### 4. SIMS による造岩鉱物中の拡散 キネティクス研究

地球科学における関心事の一つに、地質学的な系での元素の挙動を知ることがある。特に、系が固体の場合には、元素の移動メカニズムの解明が、現象を理解するために重要になってくる。固体中の物質移動量を問題にする場合には、割れ目やそれを満たす流体による移動が大きな役割を担うことになるが、結晶内部における拡散による移動の重要性は別のところにある。例えば、Sr の格子拡散は Rb-Sr 法に基づく鉱物アイソクロンによる年代測定の解釈に直接的な知見を与える。この場合、結晶の表面や粒界では、結晶内部に比べて Sr が数倍速く移動すると考えられるが、そのことが逆に、鉱物中の格子拡散を意味深いものになっている。つまり、格子拡散が律速段階となっているため、その部分でどの程度元素が移動するか、または同位体交換が行われるかの見積りが重要になる。火成岩体や変成岩体の熱史における拡散キネティクスの役割については後章で触れることとし、ここでは SIMS を用いた拡散実験法について述べ、最近の研究の流れを紹介する。

鉱物中の拡散キネティクス研究で最初に SIMS を使ったのは、Hofmann et al. (1974) と Coles and Long (1974) である。これ以降、ブラウン大学のジレット教授 (Bruno J. Giletti) らは MIT に設置されていた Cameca IMS 3f ion microprobe (MIT-Brown-Harvard 共同施設) を使って拡散データを出し続けてきた(写真1)。拡散実験での SIMS の役割は、鉱物中に生じさせた同位体比の勾配を精密に測定することである。SIMS ではほとんどすべての元素の分析が可能だが、元素ごとにイオン化効率が異なっている。このため元素存在度を測定値から直接求めることはできない。しかし、同位体比分析においては元素ごとに異なる要因が相殺されるため、同位体比の変化を十分な再現性で測定することができる。

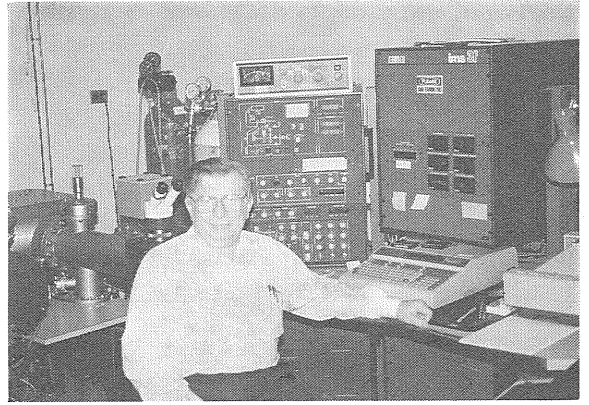


写真1 Cameca IMS 3f イオンマイクロプローブとジレット教授。この SIMS は、最近 MIT からウッズホール海洋研究所へ移設された。

SIMS は分析感度と空間分解能が高いので、極僅かな拡散現象をも捉えることができる。珪酸塩鉱物は一般に拡散係数が小さいので、これらの鉱物を対象にした拡散キネティクス研究には、SIMS を用いた実験が必須であるといえる。しかし、SIMS の最大の特徴は、何と云ってもデプス・プロファイリング分析ができることである。SIMS では試料表面をスパッタリングしながら分析するので、深さ方向の同位体比プロファイルを得ることができる。バルク・イクスチェンジ法では、拡散以外の現象が実験中に進行した場合には、その影響を結果に含んだ形でしかデータが得られない。これに対して、SIMS による同位体比のデプス・プロファイルからは拡散現象の様子が直接モニターでき、仮に他の現象が起きてても、それをチェックすることができる。また、各結晶方位ごとの拡散速度を SIMS で測定することにより、拡散の異方性の有無を調べることができる。拡散の異方性は結晶構造に規制されていると考えられるので、拡散メカニズムの解明に有用なデータを与える。この異方性は、バルク・イクスチェンジ法では求められない。

##### 4.1 実験法

以下の実験は、チタン石 (titanite, sphene) の拡散実験をブラウン大学で行った方法 (Morishita et al., 1990) に即して記述した。実験に用いる試料は、流体包有物やクラックを含まない単結晶である。結晶構造の組成依存性のある試料では、化学組成を正確に求めておく必要がある。それ以外の鉱物でも化学組成がわかっていると、SIMS による測定のとときに妨害分子イオンの推定に役立つ場合がある。試料結晶の方位を同定した後、拡散測定方向に垂直な面をつくるために切断する。この時、結晶表面層に生じるマイクロ・クラックをできるだけ抑える

ため、Isometのダイヤモンド・ウェファナーを極低速で回転させて、ゆっくり(2mm角の柱状試料を切断する間に近くのウェンディーズで昼食がとれるくらい)切断する。通常、結晶軸に平行な3方向の実験を行うことにより、拡散の異方性を調べる。切断面はアルミナ粉等で注意深く研磨し、鏡面仕上げとする。研磨により結晶表面層に格子欠陥が導入されるので、研磨後に化学エッチングにより、その層を除去する。エッチングはフッ化水素溶液を用いることが多いが、鉍物により異なる。格子欠陥の導入される深さより拡散深度の方が浅い実験では、適切なエッチング法を用いることが決定的に重要で、このことが実験の可否を左右すると行っても過言ではない。

#### 4.1.1 熱水実験

以上の手続きで一面を研磨、エッチングした結晶を、アイソトープ・トレーサー溶液と共に、金または白金管に封入する。酸素の拡散係数を求める場合には $H_2^{18}O$ を用いる。拡散種が陽イオンの場合には、ある安定同位体を濃縮したスパイク溶液を用いる。例えばSrの場合では、天然の存在比は $^{88}Sr$ が82.58%、 $^{86}Sr$ が9.86%であるが、 $^{86}Sr$ を97%まで濃縮した $SrCO_3$ を用いる。熱水実験において陽イオンの自己拡散を測定する場合には、実験中に結晶内部でその元素の濃度勾配が生じないことが求められる。この条件を達成するためには、その元素の固相-液相間の分配係数に応じた濃度の溶液を調製し、境界面において同位体交換は行われるが、正味の元素移動は行われなようにする必要がある。更に、結晶表面における溶液中の拡散種の同位体比がほとんど変化しない事も保証される必要がある。前者の条件を満たすためには分配係数を知る必要があるが、多くの場合そのデータがないので、試行錯誤により溶液の最適濃度を求める。その方法については後述するが、分配係数は一般に温度依存性があるので、各実験温度で溶液の最適濃度を求めるための予備実験が行われる。後者の条件を満たすためには、溶液から結晶内へ拡散する同位体(Srの場合は $^{86}Sr$ )の量が溶液中の量に比べて無視できる程度に小さいことが必要である。

熱水実験は、コールド・シール型炉や内熱式圧力炉を用いて通常1000気圧で行うが、種々の封圧で実験すれば拡散係数の圧力依存性が調べられる。この加熱実験で拡散種が結晶表面から内部へ拡散していくので、拡散速度の遅い実験では長期間(～数ヶ月)アニール(加熱)しないと拡散深度が浅く、満足な精度を持つ測定が行えない。アニール終了後は、まず金管または白金管にリークのないことを確かめる。内部の結晶を取り出し、研磨面で溶解や沈澱が起きていないことを確認してから、超音波水洗しておく。

#### 4.1.2 無水実験

熱水実験で封圧を変えて実験する場合の一つの極端な条件が、1気圧、無水である。無水実験では、研磨、エッチングした結晶表面に同位体スパイク溶液を滴下し、低温で蒸発乾固させる。この試料を金または白金管へ入れ、電気炉でアニールする。結晶表面に付着した拡散種が、加熱実験の間に結晶内部へ拡散していく。無水実験では、この拡散種の結晶表面における濃度が結晶内部に比べて格段に高くなるために、結晶中に濃度勾配が生じることが予想される。このことは後に述べるデプス・プロファイルの形によって確かめられるが、濃度勾配を駆動力とする化学拡散は元素の正味移動(net transport)を伴うため、熱水実験で起こる自己拡散とは区別して扱う必要がある。

#### 4.1.3 拡散プロファイル

試料の深さ方向の同位体比は、横軸に深さをとると、縦軸には酸素の場合は $^{18}O/(^{16}O+^{18}O)$ 、Srの場合には $^{86}Sr/(^{86}Sr+^{88}Sr)$ をプロットする。デプス・プロファイルリング法については、Giletti et al. (1978) や Giletti and Yund (1984) に詳しいが、ここでは Cameca IMS 3f を用いた実験例に即して説明する。SIMS による同位体比分析に先立ち、加熱実験を終えた試料をエポキシ樹脂に埋め込み、分析試料表面の導電性を確保するために金の薄膜を蒸着する。

デュオプラズマトロンで発生させた $O^-$ イオンを13 keVに加速して(電流は10-50 nA)一次イオン光学系で直径20-50 $\mu m$ 以下のビームとする。この一次イオンビームを150 $\mu m$ 四方の範囲でラスタ(raster, 走査)し、試料表面への均質なスパッタリングを行う。スパッターされて飛び出した二次イオンは4500Vの電圧で引き出され、トランスファー光学系を通り質量分析部へ入る。この二次イオンは、フィールド・アパーチャー(aperture)により中心部分(通常は試料上で直径68 $\mu m$ の領域)から出たものだけが通過する。ラスタリングしないで測定すると、スパッタリングで生じた穴の底が平らにはならず、種々の深さから二次イオンが飛び出す。また、スパッタリングで生じた穴が深くなると、壁から飛び出す二次イオンの寄与も無視できなくなる。そこで、アパーチャーを入れて中心部分からの二次イオンだけを測定することにより、平らな底からの情報を得ることができる。アパーチャーを通過した二次イオンは電場、磁場によりm/e比に応じて質量分析され、二次電子増倍管で検出、測定される。SIMSの機構については、平田他(1992)を参照されたい。

SIMSでの測定後に、スパッタリングで試料表面に生じた穴の深さを測定する。光学干渉計をマウントした反

射顕微鏡下で四角形の穴を観察し、干渉縞の数から深さを計算する（波長 5440Å の単波長光を使った場合、干渉縞は半波長の 2720 Å ごとに現れる）。

一次イオンビーム（ここでは O<sup>-</sup> イオン）が試料の表面から内部へ打ち込まれる（implantation）現象は厄介な問題だが、同一条件で加速されて単一のエネルギーを持ったイオンは、一定の深さへ打ち込まれるものと考えられる（Giletti et al., 1978）。この現象が時間軸の方向に安定して起こるとすると、デプス・プロファイルの上では相殺されることになる。Kronenberg et al. (1987) は石英を Ar<sup>+</sup> 一次ビームと O<sup>-</sup> 一次ビームで叩いて拡散係数を求めたところ、同一の測定結果を得たが、この実験は上の仮定を支持するものである。

第 2(a) 図はリン灰石 (apatite) 中の酸素拡散実験で得られたデプス・プロファイルである（Farver and Giletti, 1989）。横軸の目盛りは SIMS によるスパッタリングで生じた穴の深さから計算したものだが、一定の速さでスパッターされるという前提がある。これが正しいことは Giletti et al. (1978) が確かめている。18O 濃度は天然の酸素同位体比である 0.2% まで減少している。

デプス・プロファイルから拡散係数を求める方法は、Crank (1956) の数学的取扱いによる。半無限体の板状表面から拡散する式、

$$(C_x - C_1) / (C_0 - C_1) = \text{erf}(x / [2(Dt)^{1/2}]) \quad (1)$$

において、各記号は次の物理量を表す。

C<sub>x</sub>: 結晶表面からの距離（深度）*x* における同位体濃度

C<sub>1</sub>: 結晶表面における同位体濃度

C<sub>0</sub>: 結晶の天然同位体濃度

erf: 誤差関数 (error function)

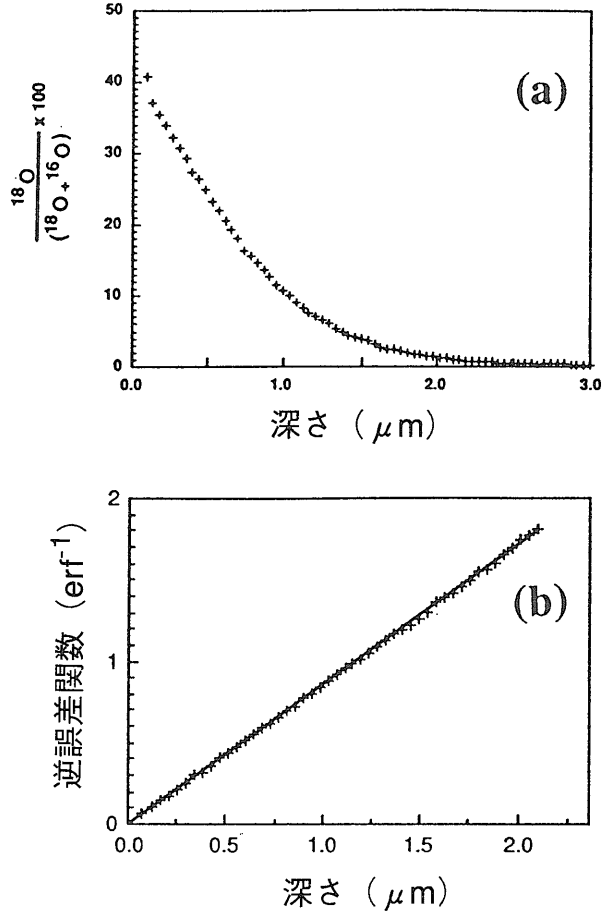
D: 拡散係数 (diffusion coefficient)

t: 拡散 (加熱) 実験の継続時間

溶液中の同位体濃度は実験を通してほとんど変化しないように設計されているので、C<sub>1</sub> は定数と見なしてよい。

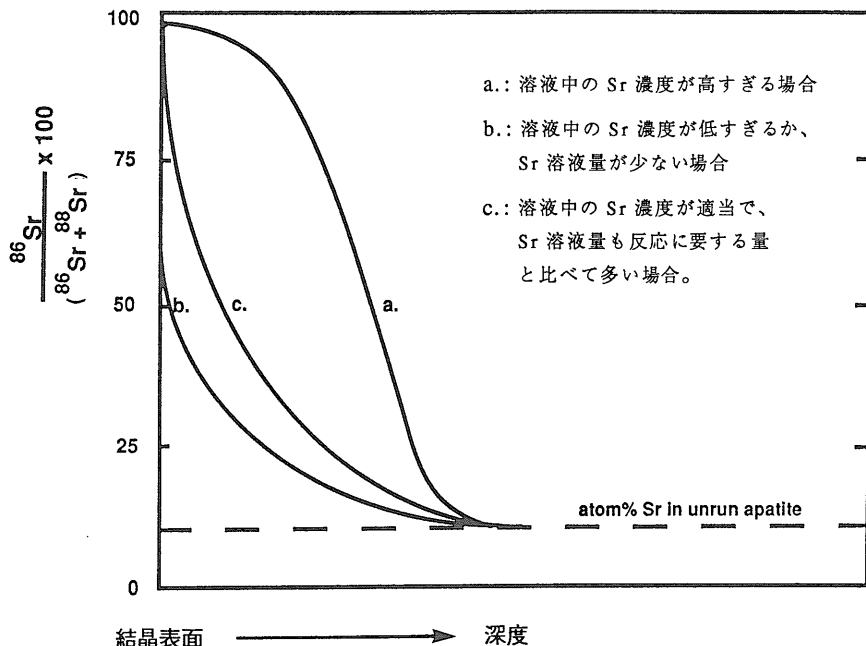
第 2 (a) 図の値から逆誤差関数を計算すると、第 2 (b) 図の直線が得られる。この直線の傾きは (Dt)<sup>-1/2</sup> に比例しており、この傾きから拡散係数を計算することができる。計算値が直線上に乗ることは、同位体の移動が拡散のみによって行われたことを示す。第 2 図は、酸素のデプス・プロファイルから拡散係数が十分な精度で得られることを示している。

先に述べたように、陽イオンの自己拡散を測定する場合には、拡散種の濃度勾配が生じないような熱水実験を行う必要がある。Sr の拡散実験を例にとり、実験手続



第 2 図 リン灰石中の酸素拡散デプス・プロファイル (Farver and Giletti, 1989)。熱水実験 (1000°C, 1 kb) の後に c 軸に平行な拡散を測定した。a) 結晶表面からの深度に対する 18O 濃度の変化。溶液中の 18O 濃度は 97.6% であり、結晶の天然の 18O 濃度は 0.2% である。b) 第 2 a 図から求めた 18O 濃度の逆誤差関数を深度 (横軸) に対してプロットしたもの。最小二乗法で計算した直線の傾きが拡散係数を与える。

きを見てみよう。もし、反応容器内で溶液中の Sr 濃度が結晶 (固相) 中の Sr との平衡濃度以上に高ければ、アニールにより結晶表面層中の Sr 濃度が上昇するであろう。溶液から結晶表面層へ拡散した Sr の <sup>86</sup>Sr/(<sup>86</sup>Sr + <sup>88</sup>Sr) 比は高いので、第 3 図 a. のように同位体比デプス・プロファイルにプラトー (plateau) が生じる。これとは逆に、溶液中の Sr 濃度が低過ぎると、第 3 図 b. のようなプロファイルとなる。溶液中の Sr 濃度と結晶中の濃度が平衡状態にあり、Sr イオンの移動が自己拡散のみによる場合には、第 3 図 c. のデプス・プロファイルが得られる。溶液の最適 Sr 濃度は、デプス・プロファ



第3図 りん灰石中の<sup>86</sup>Sr デプス・プロファイルの模式図 (Farver and Giletti, 1989). 熱水実験開始前の<sup>86</sup>Sr 濃度は溶液中で99%, 結晶中で11%である。

イルの形とその同位体比の最高値を参考に、試行錯誤により求める。

一方、無水実験では、結晶表面における拡散種の濃度が高く、結晶表面層に濃度勾配が生じる。

第3図の例では、a. のように<sup>86</sup>Sr/(<sup>86</sup>Sr + <sup>88</sup>Sr)比にプラトーが生じる。このような拡散では、<sup>86</sup>Sr/(<sup>86</sup>Sr + <sup>30</sup>Si)比の変化を追うなどの方法を用いる。

#### 4.2 アレニウス・プロット

拡散係数は温度の関数として、次のようなアレニウス (Arrhenius) の式で表わされる。

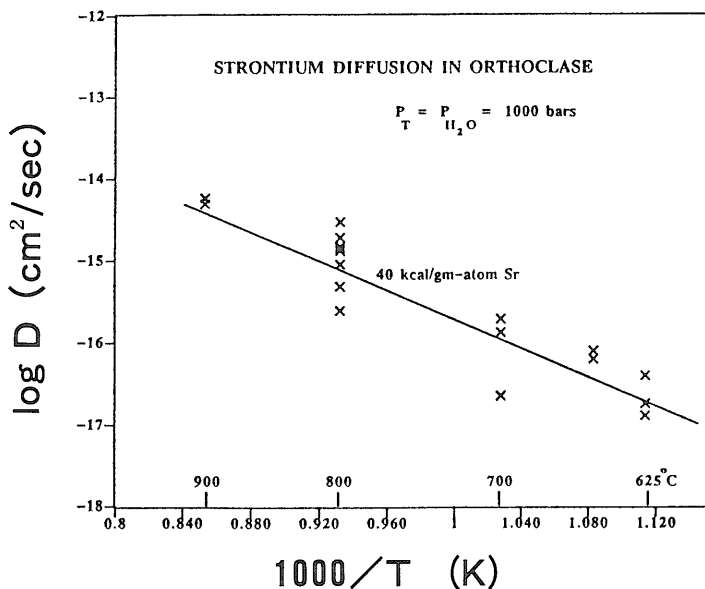
$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで  $D_0$  は前指数因子 (pre-exponential factor) と呼ばれ、一定の温度範囲では定数として扱うことができる。この定数は化学反応における速度定数  $k$  をアレニウスの式  $k = A \exp(-Q/RT)$  で表わした場合の  $A$  因子に相当し、この場合は物理的意味を持たせて頻度因子と呼ばれることもある。 $Q$  は活性化エネルギー (activation energy),  $R$  は気体定数 (gas constant),  $T$  は絶対温度である。

第4図は、正長石 (パーサイト構造を持た

ない単結晶) 中の Sr 拡散係数をアレニウス・プロットしたもの (Giletti, 1991) である。正長石中の Sr 拡散を放射性 Sr とシンチレーション・カウンターを使って測定した研究 (Misra and Venkatasubramanian, 1977) があるが、Giletti (1991) の値に比べて1000倍程度大きな拡散係数を与える。SIMS を使わない間接的な方法では、拡散以外の現象を含んだ形の測定値が得られても、それを検証する手段がない欠点があるため、真の値より大きな測定値が得られがちである。Giletti (1991) の値が真の値に近いと仮定すると、Misra and Ven-

katasubramanian (1977) では、求めたい値がその1000倍の大きさのノイズの中に埋没している状況が測定されているに過ぎないことになる。これまで、珪酸塩鉱物やガ



第4図 正長石中のストロンチウム拡散係数のアレニウス・プロットへの最小二乗回帰直線 (Giletti, 1991). 横軸には°C 目盛りも併記してある。直線の傾きから活性化エネルギーが求められる。

ラスについて多くの拡散データが得られてきた (Freer, 1981) が、値のばらつきが大きく、統一的なデータ集となっていない。今後、重要な鉱物中の興味深い拡散種については、SIMS を用いて再測定されて行くものと期待される。

さて、式(2)の両辺の  $\log$  をとると、

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{R \ln 10} \cdot \frac{1000}{T} \quad (3)$$

となり、第4図のアレニウス・プロットは式(3)を描いたものであることがわかる。ここで、 $\log D_0$  が  $y$  切片 (温度無限大で  $D=D_0$  となる) であり、 $-Q/(R \ln 10)$  は直線の傾きを表わす。この直線から前指数因子  $D_0=1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  と活性化エネルギー  $Q=40 \text{ kcal/g-atom}$  が計算できる。

濃度の不均一に起因する粒子の拡散現象 (例えば気体の拡散) はフィックの法則に従うが、固体中で原子が位置を変える過程には活性化エネルギーが必要である。化学反応における活性化エネルギーは、反応系→生成系の過程でのエネルギー障壁の高さに対応しているが、このことは化学平衡論の中で議論されることが多い。一方、固体中の拡散はキネティクスの土俵で議論されてきており、両者は同列に扱われて来なかった。しかし、いずれもアレニウスの式で表現できることから、拡散現象も化学反応速度論の一つとして理解されるべきかも知れない。拡散現象では原子が結晶中のあるサイトから飛び出すのに必要なエネルギー障壁が活性化エネルギーであると考えられる。活性化エネルギーの単位は  $\text{kcal/mol}$  で、化学反応過程における巨視的な扱いに便利な単位である。一方、拡散現象では、一つの原子 (または分子) の挙動に注目して拡散メカニズムを徹底的に考えると、原子がエネルギー障壁を越えながら酔歩運動を繰り返していく様子を想像することができる。この現象を巨視的に捉えると、全体として拡散現象が現れてくるものと考えられる。

#### 4.3 拡散研究の最近の流れ

拡散のメカニズムについては、理論的研究の中で種々のモデルが提案されている。実際にはいくつかの要素が作用している可能性があるが、その定量的な取扱いは行われていない。一方、実験的研究においても、種々の切口から考察が進められている段階であり、統一的に説明できるモデルはまだ現れていない。理論モデルも実験結果と合わなければ、そこから先へ進むことは難しい。そこで、初期の試みの一つは、それまでに得られた実験値を帰納的に考察することであった。Winchell (1969) は、拡散キネティクスでは他の動力学的現象と同様、補償 (compensation) 効果が見られると考えた。これは、式(3)において  $\log D_0$  と  $Q$  が比例関係にあり、その結果

複数のアレニウス・プロットが一点で交差する、というものである。この“compensation law”は珪酸塩ガラスや一部の鉱物で認められ、閉鎖温度の議論にまで発展させた論文 (Hart, 1981) もある。しかし、この経験則が珪酸塩鉱物の拡散現象で一般に成立しているとは言えない。

別のアプローチが Dowty (1980) によってなされた。彼は結晶格子中、陰イオンで占められていない体積 (孔隙率) とイオンの拡散との関係について問題提起した。Fortier and Giletti (1989) はこの考えを更に進め、全イオン孔隙率 (total ionic porosity)  $Z$  が拡散現象と関係があると考えた。 $Z$  は単位結晶格子の体積から陽イオンと陰イオンの体積を減じた残りの体積のパーセンテージである。彼らは、主に SIMS を用いて得られてきた酸素拡散データを使い、珪酸塩鉱物中の拡散係数を推定する経験式を提案した。この式を使うと、 $Z$  (鉱物の種類による) が決まれば  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  の任意の温度で  $\log D$  が計算できる。 $Z$  と  $D$  に正の相関がある事は定性的には理解できるが、この式はそれ以上に良く実験値を表わしている (雲母類は例外だが、拡散異性が極めて大きいとと考えられる)。この試みに対し、電荷の影響等も考慮していない単純なモデルが現象を十分に説明できるはずがない、という疑念を持たれる向きもあるだろう。この問題は拡散メカニズムとも深い関係があり、次に述べるように酸素が水分子として拡散するのであれば、事情も異なってくるはずである。

珪酸塩鉱物中の酸素拡散係数は高温高压実験の水による封圧と正の相関があることが指摘されていた (Yund and Anderson, 1978) が、鉱物中に流体包有物以外にも水が存在することは、赤外線吸収スペクトルにより明らかにされてきた (例えば、Aines and Rossman, 1984)。Farver and Yund (1990) は、拡散係数  $D$  と水のフュガンティには良い相関があるが、酸素フュガンティ、水素フュガンティや封圧と  $D$  は無関係であるとした。この結果、酸素拡散は水分子の拡散として捉えられることが示唆されるとした。同様の議論は、キャルテクのワッサーバーグのグループ (Zhang et al., 1991) によってもなされている。

本稿では扱わなかったが、一般に粒界拡散は格子拡散よりずっと速い。パーサイト構造を持つ長石のラメラに沿った酸素拡散係数は格子拡散より4桁以上大きい (Nagy and Giletti, 1986) し、石英の場合にも酸素拡散係数は粒界拡散の方が格子拡散より4~6桁大きい (Farver and Yund, 1991)。このため、粒界体積の占める割合が無視できない程度に大きければ、粒界拡散の役割が重要になる可能性がある。



日本でも珪酸塩鉱物の拡散研究は行われており（例えば、Morioka, 1983; Morioka and Nagasawa, 1991）、SIMS を使った成果も出されてきている（例えば、Yurimoto et al., 1989）。

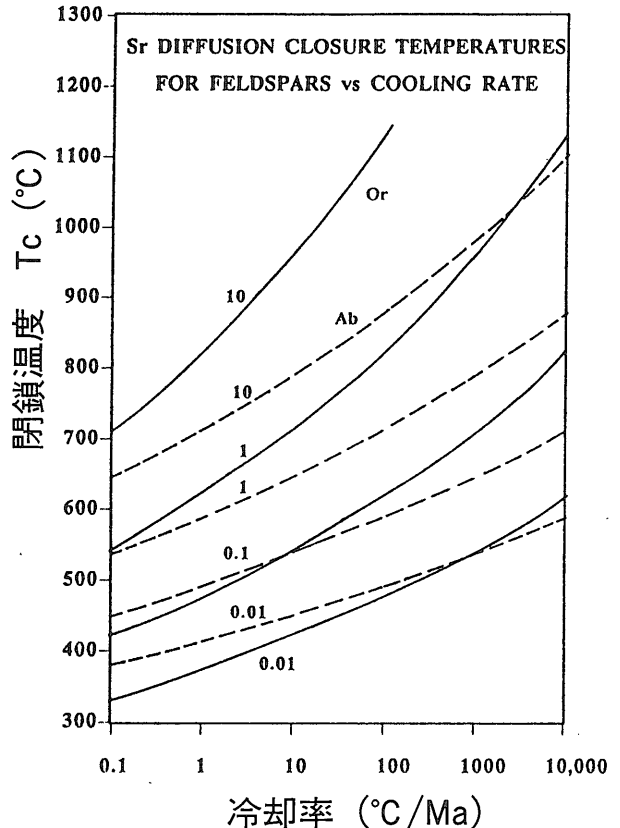
### 5. 熱履歴研究における拡散キネティクスの役割

火成岩や変成岩の熱史 (thermal history) が明らかになれば、地史の組立てに大きな骨組みを得ることができる。熱史の解明には放射年代が基本になるが、鉱物の閉鎖温度が明らかでない放射年代の示す意味が不明確になる。Dodson (1973) は閉鎖温度 (closure temperature) を定義し、それを求める計算式 (柴田, 1991 に解説がある) を導いた。具体的には K-Ar 法や Rb-Sr 法などの放射年代の「起点」を決めることに使われるが、閉鎖温度という概念は適用範囲の広いものである。即ち閉鎖温度とは、ある系がある注目する要素について閉鎖系となる温度である。勿論、ほとんどの現象には開放→閉鎖の漸移帯があるが、それを織り込んで一つの温度を与えたのが閉鎖温度である。この Dodson (1978) の式は前指数因子  $D_0$ 、活性化エネルギー  $Q$ 、冷却率 (cooling rate)、鉱物粒径等から成り、この式から閉鎖温度を計算するためには拡散データが必要である。しかし、SIMS で測定した造岩鉱物の拡散データが蓄積してきたのは最近のことである。一方、各鉱物の Ar 閉鎖温度が  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  段階加熱実験で求められ (例えば、Berger and York, 1981)、K-Ar 法による鉱物年代と組合せて冷却史が議論されてきた。このようにして求められた閉鎖温度の一部は Dodson and McClelland-Brown (1985) にまとめられている。閉鎖温度は冷却率の他、拡散元素や鉱物粒径 (ラメラのある場合はその厚さ) によって異なる (例えば、第5図) ので、冷却史ごとにその条件を検討する必要がある。しかし、「カリ長石の閉鎖温度」などと、あたかも鉱物固有の閉鎖温度が存在するかのようになり、データが一人歩きしている例が多い。拡散データの不備が、この原因の一つである。

Dodson and McClelland-Brown (1985, Fig. 4) の閉鎖温度のまとめには、種々の怪しげな方法で求めた拡散データから算出した結果が、まことしやかに並んでいる。例えば、正長石の Rb-Sr に対する閉鎖温度は Dodson (1979) からの引用だが、ここでは Misra and Venkatasubramanian (1977) のデータから閉鎖温度 (352°C) を計算している。先に紹介したように、彼らの拡散データには疑問がある。これに対し、SIMS を使って求めた Giletti (1991)

のデータから計算すると、全く同じ条件で閉鎖温度は 534°C が得られる。この数字は高過ぎるように見えるが、その原因の一つに鉱物粒径の問題があると考えられる。閉鎖温度の計算では鉱物粒径を仮定する必要があるが、Dodson and McClelland-Brown (1985) では種々の粒径に対して計算された結果を同列で比べている。彼らの示した閉鎖温度は、正長石の粒径を 1mm として計算したものである。もしパーサイト構造があれば、実質的な粒径は非常に小さくなると考えられる。Giletti (1991) より計算した 534°C も粒径 1mm に合わせて計算したもので、もし粒径が 0.1mm なら閉鎖温度は 416°C とかなり下がる。筆者は、SIMS を使って得た Giletti (1991) のデータが事実をより良く説明していると考えるが、強調したいことはもう一つある。閉鎖温度一つとっても種々の仮定の上に成り立っており、その値はデータにより大きく変わり得る。この辺りを踏まえて議論を進めないと誤った結論が導かれる危険性がある。

Dodson (1973) の式において、鉱物粒径の項は実測値



第5図 正長石 (実線) と曹長石 (破線) 中のストロンチウム拡散に対する閉鎖温度 (Giletti, 1991)。閉鎖温度は冷却率 (°C/Ma) と鉱物粒の半径 (cm) の関数として求まる。

と理論値が必ずしも合わないという指摘もある (Dodson and McClelland-Brown, 1985) が, それらの論文では鉱物粒径項以外の項 (拡散データ等) の確度が低いので, 問題点の所在すら明らかでない。しかし, 問題とする元素の拡散キネティクスが明らかになれば, Dodson (1973) の式から冷却率の関数として閉鎖温度が求まることになる。逆に, 他の独立した方法で閉鎖温度が求まれば, 冷却率を推定することができる。

最近, 拡散キネティクスデータの実験値を使って火成岩体の冷却史を探ろうという試みがなされている (例えば, Giletti, 1986; 1991)。この種の考察を進めていくと, 鉱物の閉鎖温度の持つ重要性が再認識される。特に, 鉱物アイソクロンが一直線上に乗るのは冷却率が非常に高い等特殊な場合で, 一般には拡散現象を考慮しなければ意味のある年代値が得られない可能性があることを指摘したい。

## 6. おわりに

筆者の当初の目的は, 鉱物中の酸素同位体比局所分析を SIMS で行うことであった。これを実現するためには, 2.3.2で述べたように装置の改良を待たねばならない面もある。しかし, 存在度が大きく違わない同位体比は現在でも高感度測定が可能である。例えば, 隕石中の C, N, Mg, Si 同位体比を SIMS で測定し, 起源や成因を議論する論文も見られるようになってきた。特に, 深さ方向の分析分解能が高いことは, 拡散キネティクス研究でのニーズに十分応えるものである。今後, SIMSにより拡散データが充実するだけでなく, それを使って火成・変成岩体の熱履歴研究が精密化していく事が期待できる。謝辞: 本稿で紹介した拡散キネティクス研究を行うに当たり, ブラウン大学のジレット教授にお世話になりました。科学技術庁長期在外研究員として米国へ派遣されるに当たり, 科学技術庁科学技術振興局国際課, 工業技術院研究業務課, 国際研究協力課及び人事課, 地質調査所国際協力室を始め, 多くの方々にお世話になりました。地質調査所松久幸敬氏には渡米に当たり米国事情について種々教えていただきました。地質調査所平田岳史氏には, いくつかの点について討論していただきました。この紙面を借りてお礼申し上げます。

## 文 献

Aines, R. D. and Rossman, G. R. (1984): Water in minerals? A peak in the infrared. *Jour. Geophys. Res.*, 89, 4059-4071.  
CLIMAP project members (1976): The surface of the ice-age Earth. *Science*, 191, 1131-1137.

Coles, J. N. and Long, J. V. P. (1974): An ion-microprobe study of the self-diffusion of  $\text{Li}^+$  of lithium fluoride. *Philos. Mag.*, 29, 457-471.  
Craig, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. *in Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Spoleto, 1-24.  
Crank, J. (1956): The mathematics of diffusion, 547pp. Oxford Univ. Press.  
Crowe, D. E., Valley, J. W. and Baker, K. L. (1990): Microanalysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2075-2092.  
Dodson, M. H. (1973): Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 40, 259-274.  
Dodson, M. H. (1979): Theory of cooling ages. *in Lectures in isotope geology*. Springer-Verlag, Berlin. 194-202.  
Dodson, M. H. and McClelland-Brown, E. (1985): Isotopic and palaeomagnetic evidence for rates of cooling, uplift and erosion. *Geol. Soc. Memoir*, no.10, 315-325.  
Dowty, E. (1980): Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *Am. Mineral.*, 65, 174-182.  
Eldridge, C. S., Compston, W., Williams, I. S., Walshe, J. L. and Both, R. A. (1987): In situ microanalysis for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ratios using the ion microprobe SHRIMP. *Intl. Jour. Mass Spec. Ion Proc.*, 76, 65-83  
Eldridge, C. S., Compston, W., Williams, I. S. and Walshe, J. L. (1989): Sulfur isotopic analyses on the SHRIMP ion microprobe. *in New Frontiers in Stable Isotopic Research: Laser Probes, Ion Probes, and Small-sample Analysis*, U. S. Geol. Surv. Bull., 1890. 163-174.  
Emiliani, C. (1955): Pleistocene temperatures. *Jour. Geol.*, 63, 538-578.  
Emiliani, C. (1966): Isotopic paleotemperatures. *Science*, 154, 851-857.  
Emiliani, C. and Shackleton, N. J. (1974): The Brunhes epoch: isotopic paleotemperatures and geochronology. *Science*, 183, 511-514.  
Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A. and Urey, H. C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. America Bull.*, 64, 1315-1325.  
Farver, J. R. and Giletti, B. J. (1989): Oxygen and Strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1621-1631.  
Farver, J. R. and Yund, R. A. (1990): The effect of hydrogen, oxygen, and water fugacity on oxygen diffusion in alkali feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2953-2964.  
Farver, J. R. and Yund, R. A. (1991): Measurement of oxygen grain boundary diffusion in natural, fine-grained, quartz aggregates. *Geochim. Cosmochim.*

- Acta, 55, 1597-1607.
- Fortier, S. M. and Giletti, B. J. (1989): An empirical model for predicting diffusion coefficients in silicate minerals. *Science*, 245, 1481-1484.
- Freer, R. (1981): Diffusion in silicate minerals and glasses: a data digest and guide to the literature. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 440-454.
- Giletti, B. J. (1986): Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 77, 218-228.
- Giletti, B. J. (1991): Rb and Sr diffusion in alkali feldspars, with implications for cooling histories of rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1331-1343.
- Giletti, B. J. and Anderson, T. F. (1975): Studies in diffusion, II. Oxygen in phlogopite mica. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 28, 225-233.
- Giletti, B. J. and Shimizu, N. (1989): Use of the ion microprobe to measure natural abundances of oxygen isotopes in minerals, *in* *New Frontiers in Stable Isotopic Research: Laser Probes, Ion Probes, and Small-sample Analysis*, U. S. Geol. Surv. Bull., 1890, 129-136.
- Giletti, B. J. and Yund, R. A. (1984): Oxygen diffusion in quartz. *Jour. Geophys. Res.*, 89, 4039-4046.
- Giletti, B. J., Semet, M. P. and Yund, R. A. (1978): Studies in diffusion, III. Oxygen in feldspars: an ion microprobe determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 45-57.
- 平田岳史・森下祐一・西村 宏・松久幸敬 (1992): 二次イオン質量分析計による高感度局所分析の地球化学的応用. *地質ニュース*, 450号, 5-15.
- Hart, S. R. (1981): Diffusion compensation ion natural silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 279-291.
- Hofmann, A. W., Giletti, B. J., Hinthorne, J. R., Anderson, C. A. and Comaford, D. (1974): Ion microprobe analysis of a potassium self-diffusion experiment in biotite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27, 48-52.
- Kelley, S. P. and Fallick, A. E. (1990): High precision spatially resolved analysis of  $\delta^{34}\text{S}$  in sulphides using a laser extraction technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 883-888.
- Kronenberg, A. K., Dennis, P. F., Giletti, B. J. and Kirby, S. H. (1987): Oxygen diffusion in quartz at high water pressures. *EOS*, 68, 422.
- Lin, T.-H. and Yund, R. A. (1972): Potassium and sodium self-diffusion in alkali feldspar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 34, 177-184.
- Matsuhisa, Y., Imaoka, T. and Murakami, N. (1980): Hydrothermal activity indicated by oxygen and hydrogen isotopes of rocks and minerals from a Paleogene cauldron, Southwest Japan. *Mining Geol., Spec. Issue* 8, 49-65.
- Matsuhisa, Y., Morishita, Y. and Sato, T. (1985): and carbon isotope variations in gold-bearing Oxygen hydrothermal veins in the Kushikino mining area, southern Kyushu, Japan. *Econ. Geol.*, 80, 283-293.
- Misra, N. K. and Venkatasubramanian, V. S. (1977): Strontium diffusion in feldspars - a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 837-838.
- Morioka, M. (1983): Cation diffusion in olivine-III.  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2275-2279.
- Morioka, M. and Nagasawa, H. (1991): Diffusion in single crystals of melilite: II. Cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 751-759.
- Morishita, Y. (1991): Fluid evolution and geobarometry on the Ohtani and Kaneuchi tungsten-quartz vein deposits, Japan: oxygen and carbon isotopic evidence. *Mineral. Deposita*, 26, 40-50.
- Morishita, Y., Giletti, B. J. and Farver, J. R. (1990): Strontium and oxygen self-diffusion in titanite. *EOS*, 71, 652.
- Nagy, K. L. and Giletti, B. J. (1986): Grain boundary diffusion of oxygen in a macroperthitic feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1151-1158.
- Sasaki, A. and Ishihara, S. (1979): Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68, 107-115.
- Sharp, Z. D. (1990): A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1353-1357.
- 柴田 賢 (1991): カリ長石の K-Ar 年代と閉鎖温度. *地質ニュース*, 437号, 7-14.
- Urey, H. C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.*, 1947, 562-581.
- 和田秀樹・新妻信明・斎藤常正 (1982): 超微量試料による炭素・酸素同位体比の測定について. *静岡大地球科学研報*, 7, 35-50.
- Winchell, P. (1969): The compensation law for diffusion in silicates. *High Temp. Sci.*, 1, 200-215.
- Yurimoto, H., Morioka, M. and Nagasawa, H. (1989): Diffusion in single crystals of melilite: I. Oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2387-2394.
- Zhang, Y., Stolper, E. M. and Wasserburg, G. J. (1991): Diffusion of a multi-species component and its role in oxygen and water transport in silicates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 103, 228-240.

---

MORISHITA Yuichi (1992): Stable isotope analysis by secondary ion mass spectrometry—Studies on diffusion kinetics in rock-forming minerals—

---

<受付: 1991年11月8日>