

地球化学の戦後——つわものどもが夢の跡

長 澤 宏*

(2013年4月15日受付, 2013年6月15日受理)

Geochemistry during the post-world war era—memory of Samurais' dreams

Hiroshi NAGASAWA*

* Gakushuin University
1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171-8588, Japan

In this article I am intending to describe how researchers proceeded geochemical works under limited availability of facilities, instruments etc. in ninety fifties and sixties when the after-effects of the war still continued: researchers were forced to separate minerals by handpicking, to make their vacuum systems by themselves with glass-blowing, to use mass-spectrometer designed for analysis of gas molecules for isotope analysis.

Among the people I was acquainted with, Drs. Hitoshi Sakai, Akimasa Masuda and Naoki Onuma, all of them have already passed away, showed distinguished performances in studying geochemistry during that period. They overcame many difficulties by carefully choosing their main theme of study, and by elaborately designing the studying procedures. I will show some rarely-talk-about stories hidden under their published work. In addition to the stories about the work of the legendary researchers, I will show performances of some other researchers.

Key words: SAKAI Hitoshi, MASUDA Akimasa, KONUMA Naoki, MORIOKA Masana, Allium project

第二次大戦が終わって十年ほどが経った。しかし、まだ、戦後の物・金不足が続いていたところである。地球化学会もまだ地球化学研究会と言っていたのだと思う。地球化学の研究もようやく再開されたところで、研究者の数も少なかっただろう。論文を書くにも、和文では原稿用紙に手書き、欧文は手動タイプライター、教授室には和文タイプライター、もしかして、電動ポータブルタイプライターがあったらだろうか。

1954年、ビキニ環礁での水爆実験から出たいわゆる死の灰によるマグロ漁船、第五福竜丸の放射能被爆事件が起きた。私が大学に入ってからちょうど一年が経とうという頃だった。悲惨な事故の一方、核反応が将来のエネルギー源などの平和利用に利用できるかもしれ

ないこと、また放射線が種々の科学的知識の獲得に役立つであろうことを示すという点では希望を与える一面を持つ事件でもあった。そのような事件がもとで無機化学の研究室に進むことにした。

そんな事件があったこともあって、無機化学の研究室には、真新しいガイガーカウンターが2, 3台はあった。それ以前は、古いローリッツエン検電器と手製のガイガーカウンターが放射線を測る数少ない機器であつたらしい。真新しいカウンターで、なんとなく誇らしげに感じながら核分裂生成物の放射能を測ってみたりしていた。

ちょうどそのころ出版されたばかりだったFriedlander and Kennedy (1955) のRadio and Nuclear Chemistryを買い込んで、読んでみた。この本の中で、私が思っていた化学が直接貢献しているのは、Hot-atom chemistryの項目だけだと思った。そ

* 学習院大学
〒171-8588 東京都豊島区目白1-5-1
roussanne@chive.ocn.ne.jp

れも、Cztilard と Charmers によって、肝心のところは完全に抑えられている、失望した。当時の研究室には、酒井均さんが助手をしておられ、また酒井さんを通じて当時名古屋大学の地球化学科におられた増田彰正さんと知りあう事になった。これらのお二人と、同級生ではあったが年齢的にもまた頭腦的にも断然兄貴分であった松井義人さんの影響で放射体化学を断念して地球化学を選ぶことになった。これらのかたがたと、私の共同研究者であった小沼直樹さん、森岡正名さんらの仕事ぶりについてまぢかに見たり感じたりしたことについて書いてみようと思う。

1. 酒井均さんのこと

1957年に研究室に入ったころ酒井さんの最初のイオウ同位体に関する論文 (Sakai, 1957) が *Geochim. Cosmochim. Acta* に発表された。ある日、実験室に入っていくと酒井さんが航空郵便を持っていて、いきなり「お前どう思う」といってその手紙を渡された。それはコロンビア大学の大教授からのもので、「Sakai がいうようなイオウ化合物間の同位体交換反応に基づく同位体分別で天然のイオウ同位体組成が決まるなどありえない」といったことが書いてあったよう気がする。「とんでもない」と答えると「そう思うか。それじゃ、俺の仕事を手伝え」というわけで昭和新山へ噴気ガスに含まれるイオウ化合物の採取に送り込まれた。噴気ガスを KI-I₂溶液中に取り込むと、H₂S と SO₂ は、それぞれ単体のイオウと SO₄²⁻に酸化される。イオウを濾し分けた後、バリウム溶液を加えると SO₂ は BaSO₄として取り出される。それぞれのイオウ同位体組成を測ることによって噴気中の H₂S と SO₂それぞれのイオウ同位体の組成、すなわち ³²S/³⁴S 比がわかるという仕組みだ。この巧みな方法には、まったく魅了された。その結果、地球化学のトラップにはまってしまった。そのころは、まだ、地球化学に統計力学的方法を使うなどということは、Urey 先生にしか許されていなかったのかもしれない (Urey, 1947)。しかし、昭和新山で採取した噴気中の SO₂ と H₂S 中のイオウ同位体組成を測ってみると、酒井さんの理論的予想と一致し、一件落着した (Sakai and Nagasawa, 1958)。

酒井さんがイオウの同位体に目をつけたのは、天然物質中の同位体の変化がまず第一であったろう。化合物によって、系統的な違いがあり、その変化も3%にもおよんでいた。イオウは、天然でも -2‰ から +6

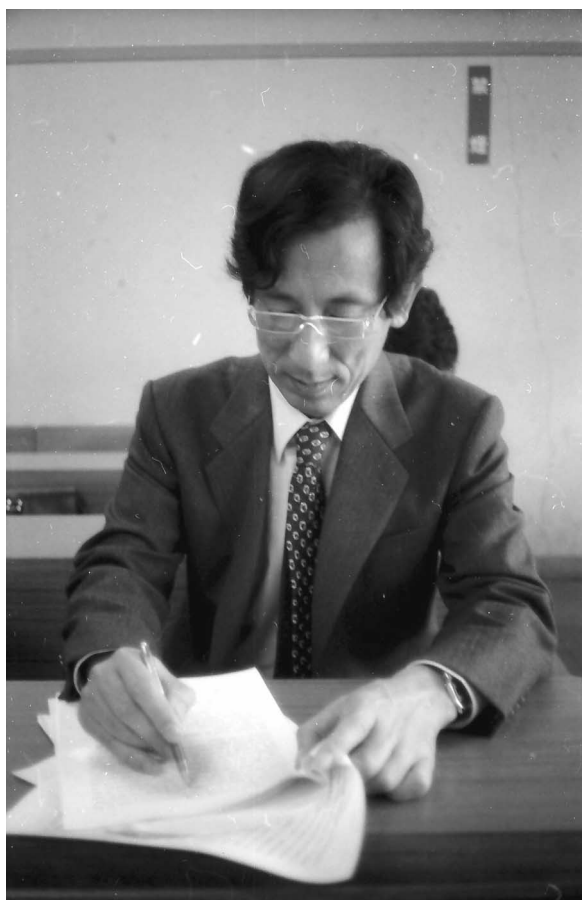


Fig. 1 Dr. Hiroshi Sakai of Institute for Thermal Spring Research (at present: Institute for Study of the Earth's Interior), Okayama University in Misasa at the time he visited Gakushuin University.

価まで種々の酸化状態をとる。そのため、質量の差だけでなく、化学結合の違いが大きく効き、同位体の分別も大きくなる。酒井均さんが、当時東大にも、それしかなかったガス分析の目的で設計された質量分析器 (Consolidated 103C) を使って ³²S と ³⁴S の分別を測ろうとされた慧眼にはまったく驚かされる。

それにしても、酒井さんにはずいぶんいろいろ教わった。イオウ同位体の分別の考え方を除いても、噴気ガスの採取の仕方や、試料生成のための真空装置を、真空コックなどのすり合わせ部品を除くすべての部品を自作し、組み上げること、そのうえ、反応の終わるまで時間があると卓球をやろうとか、今夜は寒いからと湯豆腐で一杯といった具合だった。今からみると、後で、マグマとそれから晶出する鉱物間の元素の分別を研究する気になったのは、酒井さんに教えられた同位体の分別がもとになっていたのだと思う。



Fig. 2 Dr. Akimasa Masuda (at the left side) playing contract bridge in Saito Laboratory (Inorganic Chemistry Laboratory, The University of Tokyo) with Dr. Hisao Mabuchi.

2. 増田彰正さんのこと

増田さんの自由で独創性の高い考え方には、常に驚かされてきた。まず第一に、東大卒業後、迷うことなく名古屋大学の新設されたばかりの地球科学科の大学院に進学したことだ。これは増田さんから直接聞いたことだが、自分が研究を進めるのに東京大学の環境は適していないと判断したからだというのだ。名大大学院を終えられた後、東大理学部化学科斉藤研究室へ助手として移られ、そこで増田さんの研究の仕方に接することができた。

増田さんは、一般には、独創的な着想を元にした理論家だと思われていた節がある。確かに、身近で見ている手仕事ではぶきっちょなところがあった。名古屋大学の大学院時代、当時少ない研究費を節約するためにフィールドワークに自転車を使っていたという。自転車に上手く乗れなくて田んぼだかどこかに突っ込んでしまったという話を聞いたことがある。真空装置などをガラス細工で組み立てることなどは大の苦手で、酒井さんの音頭とりで、われわれが、よってたかって作ったものだった。

増田さんの独創的な研究としては、希土類元素に限っても、1960年代前半の地球形成論 (Masuda and Matsui, 1966) から1970年代前半の Ce anomaly

(Masuda, 1972) や、アエンデ隕石中のいわゆる fine-grained inclusion 中の異常な希土類元素パターン (Tanaka and Masuda, 1973, Yb や Tm のアノマリをもつ) など目を見張るものがあった。しかし、これらはいずれも極めて斬新的な考え方や予想もされていなかった結果であったため、いろいろ物議をかもした。

地球形成論については、希土類元素の存在比をもとに、マグマの分別結晶で地殻ができる過程を推定するものだった。1960年代前半当時には、まだマグマとそれから晶出する固相の間の希土類元素の分配係数などというものは考えられてさえなかった。そのため、増田・松井論文では大胆な仮定に基づいて分配係数を仮定していた。そのため、地球化学の考え方に一石を投じるきわめて重要な論文であったにも拘らず、いろいろ横槍が入ったため、その発表は異常に遅れてしまった。

Ce は、実験室的には、+3価と+4価をとる元素としてよく知られている。しかし、火成岩中では、鉄がおもに+2価であることなどから考えて Ce は他の希土類元素同様+3価であり、Ce が他の希土類元素に比べて異常な行動をするというのは、受け入れがたいと言った面もあったかも知れない。しかし、Yb や Tm が他の希土類と異なる行動をとることは、多くの地球

化学の研究者にとってさらに受け入れがたいものであった。これには、面白い裏話がある。田中剛さんによると、その試料は *Smithsonian Institution* の B. Mason さんから分けてもらったものだという。Mason さんも独自にその試料を分析していたのだという。ところが、その結果を誰も信じてくれない。Mason さんは大変残念だったらしく、重希土の結果が見えるように上から2本線を引いた結果の表を入れた preprint を配っていた。その後、W. Boynton によって、気相・固相間の希土類元素の分配が熱力学的に解析され、増田さんの結果の正しさが信じられるようになった (Boynton, 1975)。

増田さんの異常とも言える独創的な考えの一つに、内接、外接する円の面積によって素粒子の質量の比がすべて表されるという素粒子論^{註1}があった。これは、九州であった地球化学会の年会に出席するため東海道の寝台列車に乗ったとき、眠れなくて考えているうち気がついたのだと言う。結果が何桁も一致しているのを見せられた研究室の面々もまったく驚嘆してしまった。これが、その後どうなったかは知らない。

増田さんの独創的な研究の成果は、実は用意周到な実験計画と綿密な観察力に基づいている。珪酸塩中の微量の鉛同位体を当時、東大中で唯一だったガス分析用の質量分析器 (Consolidated 103C) で測るなど、普通はとても考え付くことではない。不透明石英管 (不透明のやつでないのだめなのだ!) の中に 20 g といった大量の花崗岩などの試料粉末を入れ、真空下で 1000°C 近くに熱する。その直上に水を流して冷やせるパイレックスガラス管 (700°C にもなったら解けてしまう!) のフィンガーを突っ込んでその表面に鉛などの揮発性成分を蒸着させようというのが、まず、第一の過程だ。フィンガーのガラス管の表面はヤスリでこすってざらざらにしておかないと蒸着物はうまく付かない。この蒸着した成分の中から鉛を取り出すのは電解によっていた。陽極につくのか陰極につくのかわからない鉛のような金属の電解分離は非常に微妙なものがある。増田さんによると当時のガスを燃やしたときの上昇気流を使ったドラフトの中では、私が鉱物分離に使っていた臭素を含む有機化合物の重液 (当時でもきわめて評判が悪かった) の蒸気が少しでもあると電着が上手くいかないということだった。取り出した鉛を4メチル鉛として気体分析用のマスに入れるというのも尋常なことではない。細いガラスチューブの中に鉛をヨウ化物として入れ、真空中でグリニヤール

試薬を入れて反応させ4メチル鉛をつくる。といっても真空を保ったまま粘度の高いグリニヤール試薬を適量加えるのも信じられないようなやりかただった。ガラス管を引いて毛細管を作りその先にきわめて薄い壁の径数 mm の球を吹く。その中にグリニヤール試薬を入れて封じヨウ化鉛の上に乗せる。ガラス管には枝がついていてその中には鉄の棒の短く切ってガラスをかぶせた錘が入っている。真空にした後、外からマグネットで錘をグリニヤール球にぶつけて破壊し反応させ、できた4メチル鉛を気体として Consolidated 103C 機に導入しようというのだ。この増田1級実験計画士の設計を施工に移すにはどうしても酒井工務店の親方と丁稚の協力が必要だ。苦心の末、親方がガラス球製作に成功し、丁稚は生産ラインに組み込まれた。できたガラス球はグリニヤール試薬の入ったビーカーに逆さに立て、これを真空ジャーの中に入れてポンプで空気を抜き、再び空気を入れると外圧に押されて試薬がゆっくりガラス球の中に入っていく。

研究にいそがしい増田さんだったが、われわれ悪童たちがコントラクトブリッジに誘っても、いやな顔ひとつせず参加されていた。もっとも、その結果、プレイ中に鉛蒸着装置のフィンガー中で水の流れが悪くなり、フィンガーのパイレックスが溶けて、冷却水が灼熱の花崗岩粉末に流れ込んだりしたことがある。このとき、室内が温泉の臭気に満ち満ちていた。増田さんはともかくとして、その他の面々は温泉の起源を目の当たりに見た感じがして大いに感激? した。酒井さんにせよ、増田さんにせよ、またそのほかの方々にせよ当時の厳しい研究環境の中で、身近に余暇? を楽しむ余裕を持っていたのが当時の斉藤研究室の特長だったかもしれない。斉藤信房先生もこれを大目に見られていた。私が増田さんの研究のしかたをまぢかに見ることができたのは、1955年前後のごく短い期間だったが、大学院の学生として増田さんから多くのことを学ぶことができたと思っている。じきに東大の原子核研究所に移られたが、そこで世界に先駆けて希土類元素の同位体希釈分析を開発され、その後の希土類元素を用いた地球・惑星化学の発展に道筋をつけられたことはよく知られているところである。

3. Reed-Kigoshi-Turkevich の論文

この論文 (Reed *et al.*, 1960) が *Geochim. Cosmochim. Acta* に発表されたのを読んで、びっくりした。隕石の種類が変わっても主成分元素の組成は大きく変

わらない。それにも拘らず水銀、タリウム、亜鉛などの揮発性の高い元素の組成は著しく異なっている。これは隕石の形成過程を示唆する重要な結果だと思った。しかし、驚いたことに、この論文の中では、結果を隕石の成因と結びつけるような議論はまったくなされていない。このことは、隕石の研究に大きな興味を持たせるに十分だった。機器の性能が不十分なこともあって K-Ar 年代測定に飽き飽きしていたので、兄貴分の松井義人さんに相談してみた。松井さんは「この仕事は、シカゴ大学でなされている。シカゴには Ed. Anders がいる。この結果を基にした隕石成因の研究はすでに進行しているだろう。日本の現状から見ると、彼らと競争するのはとても無理だろう。」という。このもっともな説明で、隕石研究に足を突っ込むのはさしあたりやめにした。その代わり、1962年に学習院に移ってからは、Goldschmidt の法則を定量化することに熱中した。といっても、道具も施設も地学的知識すら不足していた。アルカリ金属塩化物の溶融塩と結晶間のアルカリ金属元素の分配を放射性トレーサーを使って測るというのが精一杯だった。この研究 (Nagasawa, 1966) が完成できたのは、前述の論文の著者である木越邦彦先生がおられ、いろいろの意味で大きな助けになったからである。しかし、アルカリ金属塩化物では天然の岩石を論じるにはちょっと無理がある。どうしてもケイ酸塩について研究する必要がある。これがアラユルニウム計画の発端であった。

4. アラユルニウム計画のこと

当時の地球化学では、Goldschmidt 則などを用いて、個々の鉱物の中にどんな元素が入りやすいかを定性的に予測することはできた。しかし、マンツルの部分溶融でマグマが作られる過程とか、マグマの結晶分化過程によって化学組成がどのように変化するかを定量的に議論するには、より定量的なパラメータが必要だった。もし、マグマと鉱物の間の化学平衡下における元素の分配係数を決められれば、地球化学も岩石学にあらたな貢献ができるはずだ。というのがアラユルニウム計画の考え方だ。この計画の一部始終は、小沼直樹さんの著書「宇宙化学・地球化学に魅せられて」(小沼, 1987) に詳しく書かれている。ここでは、小沼さんの著書に出てこない内輪話について述べよう。この仕事の実行に移される前には、実のところ、小沼さんとはほとんど話したこともなかった。私の方

としては、ケイ酸塩で溶融実験をするのが一番まっとうと考えていたが、当時そんな道具はどこにもなかった。天然の試料を使う以外にない。そこで地学科におられた化学にも詳しい坂野昇平さん、化学科の中でも特に地学に詳しい松井さん、脇田宏さん(おぼろげな記憶の中に樋口英雄さんも)たちを原研の研修所に呼び集めて、どんなことができそうか相談会というかアラユルニウム事始の会とも言べきものを開いた。そのとき、小沼さんが参加されていたかどうか誰も覚えていない。小沼さんがいたとすると、その発言をまったく覚えていないなどということは考えられないのだが。

この事始の会では、岩石学に詳しい坂野さんからは、そんな目的にあったうまいサンプルを探し出すのは非常に難しいという、われわれにとってはかなり悲観的な意見が出ていたと思う。松井さんからは、いつものことだが、厳密で襟を正して聞かせていただくような発言があったように思っている。結論としては、とにかくうまい天然試料を何とかして見つけ、主成分・微量成分の区別なく、測れる限りの元素について斑晶—石基間の分配係数を決めること以外にないということになった。

結局のところ、九州唐津沖の高島のアルカリ玄武岩とその中の斑晶が材料になったわけだが、これに落ち着くのにいろいろな因縁があった。脇田さんがやっていて、私が手伝いをやっていたマンツル物質中のウランとトリウムの分析の研究 (Wakita *et al.*, 1967) で、しょっちゅう東大地震研の上田誠也さんのところへ出入りしていた。そこで、たまたま高島の玄武岩を見た。その中のペリドタイトのノジュールが大陸下のマンツルの岩石を代表するのではないかという話だった気がする。そのころ、地球物理は、化学に比べるとリッチだった。ダイヤモンドの刃のついた機械で岩石を円柱状に切り取ったサンプルがあった。それを見ると、見事な斜方輝石の結晶が入っている。玄武岩マグマがマグマ溜まりの中で徐々に冷却されたとき晶出したものではないかと思った。上田先生に聞いてみると、それはもしかしたら君らの目的にぴったりのものかもしれないという。地質教室の久野久先生が詳しく研究^{註2} (Kuno, 1964) されているから、行っておねだりしてみろとのこと。久野先生のところには前にも上田さんにくっついてマンツルの試料を頂戴に行っているの、行けないことはない。しかし、K-Ar 法をやっているとき不用意に試料をおねだりに行き、目的が

はっきりしないと門前払いになったことがある。大いにビビった。脇田さんと相談したところ行くっきゃないだろうということになった。おねだりを成功させるためには十分装備をしていかなければならない。なるべく短く、かつ正確にわれわれの目的が通じるような説明を用意して出かけた。はじめっから試料をくださいとは言えない。自分たちで取りに行くから、場所、採り方など教えてくださいといったように覚えている。久野先生の答えは非常に明確だった。「その試料が君たちの研究に最適かどうか分からないが、第一近似としては、適切なものだ。私が分けた *augite* の試料と、未分離の *bronzite* と *plagioclase* の斑晶試料をあげる。私はもう十分研究してしまったものだから全部持って行ってよろしい。その代わり、十分有効に使いえ。」ということだった。未分離の試料を大先生からいただいたおかげで、そのころ地質教室の大切な道具であったアイソダイナミックセパレーターという電磁鉱物分離装置を借りる権利を無条件で得ることができた。

試料が決まったからといって当時分析がどこでもできたというわけではない。現在使われているような元素分析装置はまったくなかった。中性子放射化分析、それも元素分離をした上での測定が唯一の選択肢だった。当時、脇田さんが所属していた原研の研修所（文京区の上富士前にあった）には、ガイガー計数管は何台もあった。また、それ以上の測定器として NaI 検出器を用いたガンマー線のエネルギー波高分析装置があった。感度はいいが分解能が悪いから、元素の化学分離をしなければ定量はおぼつかない。元素のグループ分離をしたとしても、研修所で分析できるのはアルカリ金属元素、ランタン、それと脇田さん得意のウラン、トリウムくらいしかない。イオン交換樹脂による希土類の相互分離も試みたが手間がかかりすぎてとてもでない。そんなことがあって、前後があまりはっきりしないが、当時浅間山の試料で In と Sc を主体に研究を続けていて、元素の種類を増やそうとしていた小沼さんと樋口英雄さん（当時、三浦半島にある立教原研にいた）のグループと合流することになった。立教原研には、当時目新しかった Li-Ge 検出器があった。これを使えば、一部は非破壊で、その他はグループ分離すれば、元素をそれぞれ単離しなくても分析できそうだ。ただし、われわれ4人の特攻隊グループがむちゃくちゃに使ったら壊してしまうのではないかと心配した。樋口さんは「なに、壊したら俺が作り直

す」と豪語していた。いよいよ分析がスタートすることになったが、厳密な考え方の坂野さんと松井さんはいろいろうさいから、最初の結果が出るまではツンボ状態においておこうという小沼提案にそって、まずは特攻隊4人だけでやることにした。

元素のグループ分離と、アルカリ金属、ウラン、トリウムは脇田さんと私、その他の元素は小沼・樋口組の分担。原研東海村の2号炉で照射した試料が夕方の上富士前の原研研修所に着く。さあ分離作業、といっても、昼間は研修所の実験室は研修生が使うので使えない。研修生が帰った夜になって実験をスタートする。実験室を汚染させたら二度と使えなくなるので、実験台、床はすべてビニールシートで覆い実験終了後に処理する。放射線のレベルが高すぎてモニターの類が反応してしまうので、まずそれらのスイッチをきる。研修所の先生である脇田さんはさすがに手際がよく、プラスチックの手袋をしてすべての操作をしていた。そう、時間短縮のため、遠心分離機はスイッチを切ったとたんに手で回転を止めることまでも（その結果、手袋をまきこまれて指を捻挫したりしたが）。私のほうは、失敗をしないためにしばしば手袋をはずした。実験が終わってハンド・フットモニターのスイッチを入れ、チェックしてみると、脇田さんはしばしば、フット、私はハンドの汚染を分担していた。汚染を広げさせないように一生懸命洗ってごまかした^{註3}。

分離の終わった試料は、夜中に小沼さんが、三浦半島に運ぶ役である。どうやって運んでいたか記憶にないが、車を持っていたのは樋口さんだけだったから、車を借りて運んだのか、終電で持って行ったりしたのか、いまでは謎のままである。

脇田さんも私も家が近かったので、終電がなくなっても何とか帰ることができた。飲んでも食べてもいいという電力中央研究所から頂戴した松永奨励金は、タクシー代として有効に使えた。脇田さんは、ウラン・トリウムの分析を継続するため、しばしば徹夜していた。

立教原研についた試料は、すぐ測定の予定であったが、しばしば（いつも？）分離が悪くて測定ができないものがあつたらしい。測定係の2人がぶつぶつ言いながら測定試料の再処理をしていた。「なんでもこい」派の樋口さんにとってはめじゃなかったのかもしれないが、運び屋までやっていた小沼さんにはこたえていただろう。しかし、こうした無理なやり方も、機器や施設の利用が限られていた事の他に、中性子照射

で生じた同位体の半減期によっても制限があったからである。

このいそがしい実験も、終わりのころには慣れてずいぶん手際よくできるようになった。脇田さんによれば、技能オリンピックに放射化分析があれば、金メダル間違いないと言う。しかし、反則で失格か大幅減点になりそうではあったが。

その後のことは、詳しく小沼さんの著書（小沼，1972）に書いてある。

5. 小沼直樹さんのこと

小沼さんは実に熱血漢だった。アラユルニウム計画実行に当たってもわれわれはいつも引っ張られ通してあった。高島に試料採取に行くことになったのも小沼さんのせいであった。小沼さんの本によると、「長澤さんがだいじな久野先生の *bronzite* をなくしたため」とある。実際は、小沼さんにせかされせかされ、東大の地質教室に通っては分離を試みたが、不純物が多くて、分離を繰り返してもなかなか必要な量が得られない。そこで、自分たちで唐津高島まで採りにいこうということになった。そのころ、小沼さんは、すでに隕石に興味を持っていた、『宇宙化学』の原稿を書き始めていた（のだと思う）。唐津の古い船宿では、朝起きるなり、着替えもせずに小沼—松井 *debate* が始まる。「小沼君、小沼君、これはないよ」という松井さんの強烈な批判に対して、「だけど松井さん……」で押し切ってしまう。あまりのすごさに、手助けに連れて行った学習院大学の学生さんたち（実のところあまり助けにならなかったが）は開いた口がふさがらない様子だった。

アラユルニウムが一きりつくつかないかのところで、アポロ計画に押し切られて小沼さんと脇田さんは、それぞれ、シカゴ大学とオレゴン州立大学に行ってしまった。仲間も道具も施設ももぎ取られ、私も NASA にいく羽目に陥ってしまった。結局、アラユルニウム計画締めくくりは、ブレーン2人と樋口さんに任されることになった。総括ペーパー（Matsui *et al.*, 1977）も担当は松井さんに押し付けられる結果となった。アラユルニウムの命名もかなり後になってから松井さんが発明したものだ。しかし、この頃、発展家の小沼さんの心はすでに宇宙のかなたに飛んで行ってしまっていて、分配の話は問題でなかったのだろう。

アポロ11号が月の石を採ってきたちょうどその

年、アエンデ隕石というとても大きく始原的隕石がメキシコに落ちた。日本に帰国後、こんどは、手に入るありったけのアエンデ隕石を薄切りにして、何かをやらかそうというので、また小沼さんと手を結ぶことになった。しかし、小沼さんは隕石自体より太陽系の起源の方が興味を中心だった。私の方はといえば、アラユルニウム以来、固相—液相間の分配則の後は固相—気相間の分配を決めて、それらを道具に隕石の起源を解明するという筋書きが夢であった。気体まで扱う実験はとても日本にいてはできそうもない。NASA を利用させてもらうことにした。この食い違いは、かなり明確なものであったと思う。その証拠として、私が NASA に出かける直前、Boynton の論文（Boynton, 1975）の preprint が小沼さんのところに送られてきていたのにまったく興味を示さず、私にも教えてくれなかった^{註4}。この論文は、希土類元素の気相—固相間の分別を熱力学的データから計算したものだ。この preprint を見ていたら、NASA に行くことを躊躇したかもしれない。その後、小沼さんは、増田さんと組んで、インクルージョン中に共存する鉱物間の希土類元素の分配を測り、希土類の平衡分配状態と酸素同位体の非平衡状態が共存するという画期的な結果を発表した（Onuma *et al.*, 1974）。

小沼さんには結構気の多いという面もあった。なまずによる地震予知が本当かどうかを確かめようと自宅になまずを飼うことまでやっていた^{註5}。一時は火山岩中の Ca, Sr, Ba 含有量を測り、この3元素の比をプロットするという、小沼さん言うところの SB ダイアグラムを用いて火山岩の起源を研究するのに熱中していた事もあった。マグマの結晶分化では、Ba はサイズが大きすぎて結晶中に入らない。Ca は *augite* と *plagioclase* の主成分である。Sr はたとえば、アラユルニウムの結果では、*plagioclase* の影の主成分、すなわち、*plagioclase* にもっとも取り込まれやすい元素なのだ。Ba は結晶分化がどれだけ進んだかを、Ca と Sr はそれぞれの入りやすい鉱物の晶出した割合を示していることになる。同一系列の火山岩は、SB ダイアグラム上で連続した曲線または直線を描く。この線の様子で分化の過程を推定しようと言うわけである。

その目的のため、元祖 *andesite* を求めて、南米に出かけたりしていた。この研究は、一定の成果を挙げたが、松井さんのようにこの方法論は小沼オリジナルではないといった批判から、よくわからない感情論的

批判もあったようだ。印象に残っているのは坂本尚義さんがこれを非常に冷静に見ていたことだ。まだコンピュータの普及がそれほどでなかったころ、元素組成を入れると任意の3元素をとってSBダイアグラムを書いてくれるプログラムを作っていた。「Srの代わりにMnを入れたらマントルとの関係がわかるかと思ったけど、そううまくはいかないです。そりゃそうですね。パラメータが3つしかないんだから、そんなにいっぱい結果が出るはずないですよね。」などといって、変わりSBダイアグラムをかわるがわるディスプレイに出して楽しませてくれたのを思い出す。

その後、隕石にのめりこんだ小沼さんは、極地研の南極隕石の有効利用に尽くすため、茨城と板橋の極地研の間を精力的に往復し、その一方で大学内のごたごたに巻き込まれるなどして心身疲れ果て、不幸な結果に終わってしまった。

6. 森岡正名さんのこと

アラユルニウム計画は一応の成果の下に終結した。と言っても、試料となった高島の玄武岩中の斑晶にしても、その他の斑晶にしても、通常、ゾーニングと呼ばれる化学組成の不均一性がある。固体中、あるいはマグマ中の元素の拡散が斑晶の成長速度に比べておそいためと考えられる。大量のマグマから少量の斑晶が晶出したとしても、化学平衡とみなせるかどうかかわからない。得られた結果は、久野先生が言われた第一近似ということになろう。また、先に述べたインクルージョン中の平衡と非平衡が共存する状態の説明のためには、どうしても凝縮系中の元素の拡散速度を知る必要があるだろう。また、元素相互の拡散係数の違いが大きければ、拡散による元素の分別もおこるだろう。

そのようなわけで、分配アラユルニウムの次には、拡散アラユルニウムも必要かもしれない。しかしどうやってそれを測るのか。合成した純粋な鉱物試料について測る必要があるだろう。その厄介な仕事を森岡さんがぜひやってみたいという。東北大の武井研究室に何べんも通って、さまざまなノウハウを仕込んできた。ついに東大のアイソトープセンターに高周波加熱の結晶引き上げ装置を買い込み、forsteriteのきれいな単結晶が作れるようになった。これで、拡散のアラユルニウム計画とも言うべき実験計画の第一の障害は乗り越えることができた。

しかし、固体中の元素の拡散は、速度論的問題で、平衡現象ではない。大きな温度依存性、濃度依存性が

予想される上、実験的にも難しいことが多い。方法としては、合成した2種の端成分単結晶を接触させて加熱し拡散を起こさせ、接触面に直角に濃度変化をはかる方法と、表面に放射性トレーサーとして目的とする元素を付着させ加熱拡散した後、表面から少しずつ削って放射能を測る方法が普通だ。しかし、前者は、濃度依存性を測ることができる利点がある一方、2つの端成分の結晶を作る必要がある。アラユルニウムを狙いにした場合、限られた元素についてしか適用できない。なるべく多くの元素について拡散速度を測りたいとなると、両者の併用は不可欠だ。

単結晶ができて、それを結晶面に沿って鏡面研磨するなどという技術は、化学の研究室では、めったにお目にかかれるものではない。それだけでも大変だろうと思うのだが、トレーサーを拡散させた結晶を表面からミクロンの精度で表面からほぼ一定の厚さで削り取るというのは、技術も難しいなら、どうやって削るかという方法についても独特のものを考える必要がある。森岡さんは、試料をかなり大きめの金属の輪っかの中にプラスチックで埋め込み、削るたびに輪っかの厚さを何点かについて精密なマイクロメーターで測り、平行性を補正しながら削っていた。このような技術開発に加えて、測定についても、一方はマイクロプローブ、もう一方は放射能測定で、まったく道具もやり方も違う。それらのいろいろの仕事を、並行してとっかえひっかえやることができたのは、さすがに体育会系（元アルペンスキー選手で、得意は大回転だったらしいが、八方尾根をまっすぐ滑り降りる滑降もできたという）の体力を持っていたせいだろう。

こうして、最初の Mg_2SiO_4 についての成果が *Geochem. Cosmochim. Acta* に発表された (Morioka, 1980; Morioka, 1981; Morioka, 1983)。今でも、これほど整った拡散係数のデータは、めったにない貴重品だと思っている。しかし、最初に得られたデータを見たときは当惑した。はじめの予想では、小さいイオンほど動きやすいか、あるいは、結晶格子に最も適合したイオンである Mg^{2+} がもっとも動きやすいのではないかということだったからである。 Mg_2SiO_4 端成分かんらん石単結晶中の陽イオンの拡散係数は、Mg から Fe まではイオン半径の順に増大し、さらに半径が大きいイオンでは Mn, Ca, Sr, Ba の順で、大きさの順に徐々に減少していく。サイトの大きさに比べてかなり大きいイオン半径を持つ Mn でさえ Mg より大きい拡散係数をしめす。結晶のサイトの大きさに比べ

てずっと大きいイオン、すなわち、CaやSr、Baなどが動きにくい、すなわち拡散係数が小さいのは容易に理解できる。この単結晶の中では、結晶学的にも、結晶—マグマ間の分配係数から見てもサイトの大きさはMgの大きさにほぼ一致していて、Mgよりかなり大きいCoやFe、さらに大きいMnまでもがより動きやすいことは説明しにくい。Plagioclase—マグマ間の分配係数に見られるEu—アノマリーを説明したようなわけには行かない。はじめは、当人も大変困っていた。しかし、しばらくして、サイトの大きさに比べて大きいイオンの拡散については、大きさが動きをおさえる効果と、大きすぎるために結晶中に欠陥を作ってイオンの動きを早める効果が競合していて、MgからFeまでの間は後者の効果が大きいために拡散係数が増していくという解釈をひねり出し大喜びで説明してくれたことを思い出す(森岡, 1986; Morioka and Nagasawa, 1991)。

その後、森岡さんは、始原的隕石のインクルージョン中に見られる酸素同位体と元素の分布の不一致を説明するのに欠かせないメリライト単結晶合成ばかりでなく、単結晶合成が極めて難しいdiopsideやanorthiteづくりに挑戦したり、いろいろの希土類ガーネット単結晶を合成し、また、これらの試料を用いて、いろいろな元素の拡散速度を測定していた。残念なことに、森岡さんも、志半ばにして、病魔に倒れ、帰らぬ人となった。

7. その他のこと

これらの仕事をしていた時代には、地球科学の分野でも、まだ基礎的な問題がいろいろ残っていた。その後、研究が進むにつれ、多くの問題が解決され、研究の主流が応用的なものに移っていった。資源開発、地震予知、宇宙開発などはそういったものの典型だろう。しかし、基礎的な考え方が不必要になったわけではない。場合によっては、そういった問題が、通り一遍といった語弊があるかもしれないが、一応の説明ができるということで取り残されていることがある。

その一つとして、 H_2O の種々の化学的状態間のH同位体の分別の問題があったと思う。水素の安定同位体は、天然にHとDがあるが、質量の比は、2倍で、当然のことながらすべての元素の中でそれらの差が最大である。したがって、同位体間の分別も最大級のものである(Morioka, 1983)。しかし、実験的にそれらの分別を測定しようとしたとき、 H_2O と D_2O を共

存させるとHDOができてしまっていて、 H_2O と D_2O を別々に取り出して測定することができない。その上、 D_2O のDとHDOのDではOとの結合状態が厳密には等しくない。

こういった問題があるため、水素同位体は天然でも大きな分別を示すにもかかわらず、地球科学的問題を解決する目的では、トレーサーとして利用する以外、必ずしも有効に利用されていない。こういった問題をいじくるのは、いささか腐りかかった古いワインを飲むようなものだろう。じっくり飲んでみれば、人によっては、十分な満足感が得られるだろう。しかし、多くの人は、より新鮮で安全なワインを選ぶだろう。私の近くに、垣内正久さんがいた。彼は、水素同位体分別の基本的な問題をさしおいて、先へ進むのを潔しとしない人であった。彼の仕事は、先に述べた昔話に比べると、ずっと最近のことで、昔話ではない。しかし、その彼も3年ほど前、突然亡くなってしまった。彼の仕事に興味のある方は、彼の力作である *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Kakiuchi, 1994)^{註6}のなかの水素の項目を読んでください。

8. ま と め

この文にでてくる時代には、満足な機器も少なく、現在普通になっている分析手段もおおくは確立されていなかった。その代わり、現在常識となっている基本的な地球化学の法則もはっきりしておらず、研究施設も整っていなかった。しかし、考えるだけなら、いろいろ考えることができる。少なくとも、地球化学の分野では、いまに比べると、研究を進めるのは大変だったかもしれないが、夢を持つ自由は大きかった。

まったく話は変わるが、当時の製造業を考えてみる。既成のもの作り法が限られていて、新しいものを作るのに苦勞していただろう。みんな苦勞しながらも、新しい工夫や製品に感激していた時代だ。戦前は、ほとんどなかった企業の研究所などもこのころに発展した。しかし、その発展とともに、本当に必要なものを作る余地が減ってきた。景気が悪くなるたびに研究所の予算が減る。発展すべき新しい芽も摘み取られた。利益追求のためにはやむをえないことであろう。

科学の研究についても、全体の予算は昔に比べて大きい。地球化学についても、予算も、機器も、施設も、今はずっと調っている。その代わり、新しい重要なテーマを見つけるのは容易でない。

どうしても、論文を書きやすい方向に眼が向くのはやむをえないことだ。

この文に引き合いに出した研究者たちの多くがすでになくなっている。記憶を何とか引き出し、なるべく正確に書こうとしたが、だいぶ怪しいことが多い。間違い、勘違いも多いだろう。その点は、まあ勘弁してください。

ところで、テレビに出てくるスポーツ選手が「夢は、持ち続けなければ必死かなう」といったのがあったように思う。「持ち続けているうちに、年とっちゃうんじゃないの」なんて揚げ足取らないことにしよう。

謝 辞

ここに書いた事柄は、だいぶ昔のことで、記憶がたいへん怪しくなっている。松井義人さん、脇田宏さん、樋口英雄さん、中村昇さん、田中剛さんにも事実関係を一応確かめた。また、粗稿を脇田宏さん、樋口英雄さん、村松康行さんに読んで頂いた。これらの方々に感謝いたします。

註

- 1) 素粒子の専門家にも、何か重要な事実を示しているのかもしれないと関心を寄せる人もいたようである。しかし、too speculative だとして Nature に断られてしまった。
- 2) 久野先生には、お会いするたびに驚かされていた。最初の出会いは、大学2年のとき駒場で受けた地学の講義だった。講義の冒頭、いきなり、スライドで上半身裸の男性がハンマーを持って大きな岩の上に立っている写真が写された。開口一番「これ、私です」。その結果、New York の Central Park にある Palisade Diabase の露頭は一生忘れがたいものになった。
上田さん、脇田さんと私で、マントルからきたと思われるハワイの溶岩中のバリドタイトノジュールをいただきにいったときのことである。久野先生の部屋に入っていくと、部屋の中央に真四角の机が置いてある。椅子は片付けられていない。部屋の壁の前の机に地図がいっぱい置いてある。久野先生が真四角のテーブルの一端にすっと立ってられる。向かい合って上田さん、両側に脇田さんと私が陣取る。決戦を前にした参謀本部の作戦会議と言ったところだ。しかし、それと違うのは、作戦を実行するのが司令官その人だからである。結論として、司令官自身がハワイのホノルルにある Salt Lake Crater へいって試料を取ってくるということになった。
高島の未分離の斑晶をいただいたときも、「自分で分離するのはいいが分けた試料の純度はどうやって確かめるのか」といわれるので、「久城君（久城育夫さん）に頼みます」というと、「久城君ならいいが、私が一番たしかです」といわれてしまった。まさか、「それでは、先生にお願いします」ともいってこないもので、逃げ帰ってきてしまっ

た。実際のところ、鉱物分離のたびに久城さんに鉱物顕微鏡で純度をしらべていただくわけにはいかないので、やり方を教わって自分で顕微鏡をのぞいた。

- 3) 汚染については、ひとつ驚いたことがあった。測定が終わった後、電子天秤をモニターでチェックしたところ、放射能が検出された。汚染させたと思った。除染するためには、どこが汚染されているか突き止めなければならない。しかし、どうしても汚染した場所がつかめない。これには、大いに困った。脇田さんが散々苦勞して調べた結果、なんと天秤のメカの中だった。聞いてみると、当時の電子天秤には、エッジかどこかに放射性の物質を使っていることがわかった。その放射能が、何かの加減で、普通より高かったためだったらしい。当時は、そのくらい皆が放射能に無頓着だったということらしい。
- 4) 小沼さんの肩を持つとすると、この論文は、プレプリントの段階では、非常にわかりにくいものだった。レビューがいろいろ指摘を行った結果、かなりわかりやすくなったらしい。
- 5) 小沼さんのなまず地震計は、なまずの動きを自動記録するための赤外線センサーが水の中で働かない事でオジャンになった。
- 6) 1st Editionの方が垣内さんの意図をよりよく表しているらしい。

引用文献

- Boynton, W. (1975) Fractionation in the solar nebula: condensation of yttrium and the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica acta*, **39**, 569–584.
- Friedlander, G. and Kennedy, J. W. (1955) Nuclear and radiochemistry, Wiley and Sons, N.Y.
- Kakiuchi, M. (1994) Hydrogen: inorganic chemistry. In: *Encyclopedia of inorganic chemistry Vol. III* (ed. B. King), Wiley, New York.
- Kuno, H. (1964) Aluminum augite and bronzite in alkali olivine basalt from Takasima, north Kyushu, Japan. In: *Advancing Frontiers of Geology and Geophysics*, Osmania Univ. Press, Hyderabad, India.
- Masuda, A. (1972) Lunar solid-type and liquid-type materials and rare-earth abundances. *Nature-Physical Science*, **235**, 132–133.
- Masuda, A. and Matsui, Y. (1966) The difference in lanthanide abundance pattern between the crust and the chondrite and its possible meaning to the genesis of crust and mantle. *Geochimica et Cosmochimica acta*, **30**, 239–250.
- Matsui, Y., Onuma N., Nagasawa H., Higuchi H. and Banno, S. (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie*, **100**, 315–324.
- Morioka, M. (1980) Cation diffusion in olivine-I. Cobalt and magnesium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 759–762.
- Morioka, M. (1981) Cation diffusion in olivine-II. Ni-Mg, Mn-Mg, Mg and Ca. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**,

- 1573–1580.
- Morioka, M. (1983) Cation diffusion in olivine-III. Mn_2SiO_4 system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 2275–2279.
- 森岡正名 (1986) かんらん石中の陽イオン拡散. 唐戸俊一郎・鳥海光弘編, 固体と地球のレオロジー. 東海大学出版会, pp. 89–99.
- Morioka, M. and Nagasawa, H. (1991) Ionic diffusion in olivine. In: *Diffusion, Atomic Ordering and Mass Mass Transport: Selected Topics in Geochemistry* (ed. J. Ganguly), Springer Verlag, pp. 176–197.
- Nagasawa, H. (1966) Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*, **152**, 767–769.
- 小沼直樹 (1987) 宇宙化学・地球化学に魅せられて. サイエンスハウス.
- 小沼直樹 (1972) 宇宙化学 (現代の化学シリーズ4), 講談社.
- Onuma, N., Tanaka, T. and Masuda, A. (1974) Rare-earth abundances in two mineral separates with distinct oxygen isotopic composition from the Allende inclusion. *Meteoritics*, **9**, 387–388.
- Reed, G. W., Kigoshi, K. and Turkevich, A. L. (1960) Determinations of concentrations of heavy elements in meteorites by activation analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **20**, 122–140.
- Sakai, H. (1957) Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**, 150–169.
- Sakai, H. and Nagasawa, H. (1958) Fractionation of sulphur isotopes in volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **15**, 32–39.
- Tanaka, T. and Masuda, A. (1973) Rare-earth elements in matrix, inclusions, and chondrules of the Allende meteorite. *Icarus*, **19**, 523–530.
- Urey, H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society*, 562–581.
- Wakita, H., Nagasawa, H., Uyeda, S. and Kuno, H. (1967) Uranium, thorium and potassium contents of possible mantle materials. *Geochemical Journal*, **1**, 183–198.