

## 炭酸塩標準試料の炭素及び酸素同位体比の測定

森下祐一\* 松久幸敬\*

MORISHITA, Yuichi and MATSUHISA, Yukihiro (1984) Measurement of carbon and oxygen isotope ratios of carbonate reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 35 (2), p. 69-79.

**Abstract:** A new sample preparation system to be used for carbon and oxygen isotope ratio measurements of carbonates was constructed after the Geological Survey moved to the new facilities in Tsukuba Science City. Experimental conditions for the new system were examined and carbon and oxygen isotope ratios were determined for several carbonate reference samples.

Carbonate samples were treated with 100% phosphoric acid at 25 °C (McCREA, 1950). The isotopic compositions of carbon and oxygen of the evolved CO<sub>2</sub> were measured on a Varian MAT 250 mass spectrometer equipped with a triple-collector. The results are reported in terms of differences of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios relative to PDB ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ).

The reaction of powdered calcite weighing 20 mg with 2 ml of 100% phosphoric acid yields about 96% of the theoretical amount of CO<sub>2</sub>. Experiments with various calcite-to-phosphoric acid ratios revealed that CO<sub>2</sub> corresponding to 0.4 mg calcite remains in 1 ml phosphoric acid after the reaction is completed (Fig. 3). However, the isotopic ratios of carbon and oxygen of the evolved CO<sub>2</sub> do not change regardless of the yield (Fig. 4).

The analytical results for some carbonate reference samples including NBS-18, NBS-19 and NBS-20 are presented in Tables 1 and 2. Total analytical error for the preparation and the isotope-ratio measurement is  $\pm 0.03\text{‰}$  for both  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values. The data generally show a good agreement with the values reported by most laboratories. As for TKL-1 and K-2 pair, our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  value of  $-4.26\text{‰}$  for TKL-1 agrees with the average value of 19 laboratories reported by BLATTNER and HULSTON (1978), whereas the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  of  $-26.68\text{‰}$  for K-2 is 0.16‰ higher than the average ( $-26.84\text{‰}$ ) and our  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$  of  $+23.03\text{‰}$  is consequently 0.2‰ smaller than the average value. However, BLATTNER and HULSTON (1978) suggested that the significance of the mean and its standard error is doubtful because a normal distribution is not evident for the data. Our  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$  value is on the lower end of the data distribution reported in BLATTNER and HULSTON (1978).

Table 3 shows powder X-ray diffraction data for the carbonate reference samples used in this study. About 2% dolomite is present as an impurity in NBS-18 and a minor amount of quartz is detected in NBS-20 and TKL-1. K-2 contains a kind of dolomite (probably 7% ferroan dolomite) and a minor amount of quartz and aragonite. Although the yields of evolved CO<sub>2</sub> from NBS-18, NBS-19 and TKL-1 increase by 1 to 3% at reaction time of 19 hr as compared with those of 1 hr-reaction, the isotopic ratios of carbon and oxygen are unchanged (Table 4). In case of K-2, however, the CO<sub>2</sub> yield and the  $\delta^{18}\text{O}$  value at reaction time of 19 hr are 10% and 0.3‰ higher than those of 1 hr-reaction, respectively. That is, reaction time of 1 hr is insufficient for K-2. The apparent value of  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$  for a shorter reaction time should be higher than that for sufficient reaction time.

The disagreement and the wide spread of the reported  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$  values may partly be due to unsolved problem of disagreement in interlaboratory calibration of mass-spectroscopy as reported for V-SMOW/SLAP measurements (GONFIANTINI, 1978). The present results, however, suggest that it could also be caused by the variable and insufficient reaction time for K-2 in laboratories. It is concluded that K-2 is not sufficiently pure as a standard sample.

\* 鉱床部

1. はじめに

McCREA(1950)以降、炭酸塩の炭素及び酸素同位体比(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比及び<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O比)を求める手法が確立し、現在では、貝殻の酸素同位体比から古海水温を推定する研究の他に、他の鉱物との共生関係から同位体平衡温度や熱水の起源を求める試みなど、多くの研究が行われている。

自然界における同位体比の微小な変化は、通常、標準試料に対する相対値として測定される。異なる実験室間の測定値を比較するには、国際的に共通の標準試料を持つ必要がある。炭酸塩の炭素及び酸素同位体比の標準試料としては、PDB(後出)が国際的に受け入れられてきたが、現在ではこのPDB試料が使い尽されて入手出来ないため、PDBに対する値のわかっているいくつかの試料を用いてPDBに対する値を求めている。そのため、実験室相互の値の比較については、若干の混乱が生じている。最近、国際原子力機関(IAEA)では、実験室間の系統的誤差やPDBスケールそのものを再検討するため、米国標準局(NBS)と協力して世界各国の研究機関に新たに標準試料(NBS-18とNBS-19)を配布し、その測定結果に基づいて推薦値を勧告する作業を進行させている。

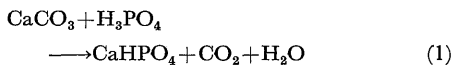
IAEAのこのプログラムは、炭酸塩以外の標準物質(軽元素の同位体比)も含むものであるが、炭酸塩については、小規模ながら他に同様の試みがなされている(BLATTNER and HULSTON, 1978)。

地質調査所では、筑波移転後、炭酸塩の同位体比測定装置を含めて同位体実験室の拡充を行った。本稿では、炭酸塩の炭素及び酸素同位体比の測定について、地質調査所における実験方法の概要と基礎実験の結果を紹介し、あわせて、IAEAが配布したものを含めて既存のいくつかの標準試料についての測定結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製の概要

原理と操作法: 炭酸塩の同位体比の測定をするには、炭酸塩をリン酸と反応させ、生ずる二酸化炭素について質量分析を行う。試料が方解石の場合、反応式は次のようになる(実際の反応では反応が何段かに分かれるが、ここでは最終生成物を示した)。



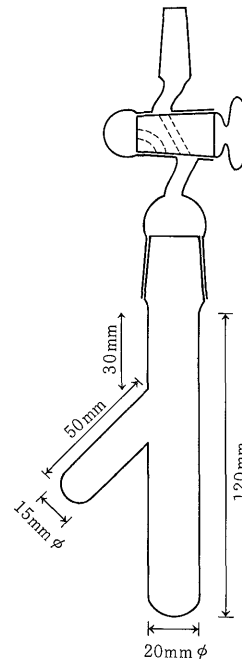
実際の操作手順は次の通りである。試料の炭酸塩と100%リン酸を反応容器(第1図)に入れ、排気する。これを25℃に保たれた恒温水槽中で転倒し、試料とリン酸

を反応させる。次に、反応を終えた反応容器を精製装置(第2図)に取付け、以下の操作で二酸化炭素を捕集・精製する。まず、液体窒素で反応生成物の二酸化炭素と水をT4に捕集した後、ドライアイストラップ(粉状ドライアイスとエチルアルコールをペースト状に混ぜたもの)に換えて水だけを取除く。この操作をT2で繰り返した後T3に二酸化炭素を集め、マンオメーターで二酸化炭素の量を測定し、サンプルチューブに移す。

炭酸塩量が既知であれば、二酸化炭素の量を測定することにより反応が終了したことを確認することができる。また逆に、反応が100%進むことが保証されれば、試料中の未知の炭酸塩量を推定することができる。ところが、ほぼ純粋な試薬炭酸カルシウム20mgとリン酸2mlを用いて実験したところ、収率は100%にならず、ほぼ96%であることがわかった。そこで、同一試料(試薬炭酸カルシウム)を用いて、種々の実験条件のもとでの収率と同位体組成との関係を求め、適正な実験条件を設定することとした。

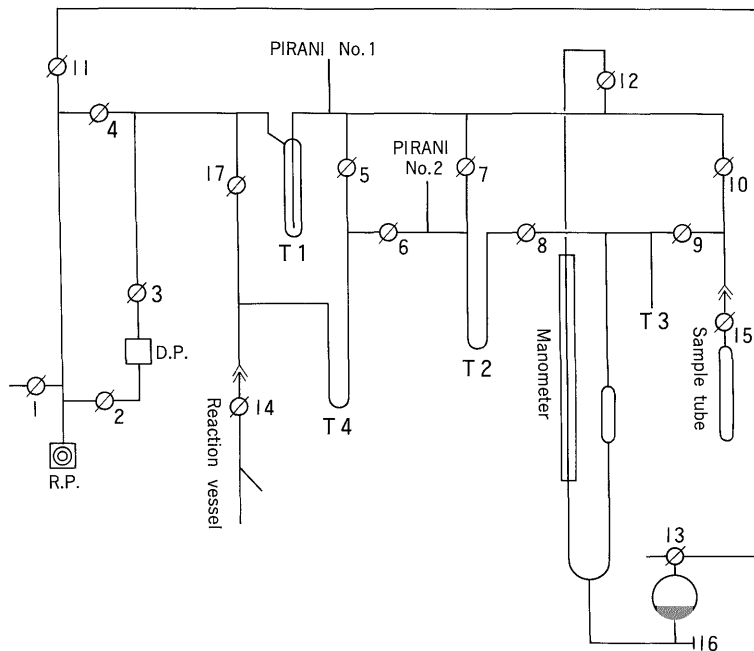
2.1.1 試薬炭酸カルシウム

特級試薬炭酸カルシウム(沈降製)を300℃で2時間保持した後乳鉢ですって容器に入れ、デシケーター中に保存する。この試薬はCaCO<sub>3</sub>-1と命名され、以下の実験の試料として用いられた他、その後の実験では作業標準試料(後述)として用いられている。



第1図 反応容器(容量:約50ml)

Fig. 1 Reaction vessel (Capacity: ca. 50 ml).



第2図 炭酸塩試料調製装置

Fig. 2 CO<sub>2</sub> preparation system for carbonates.

R. P.: 回転ポンプ Rotary pump  
 D. P.: 油拡散ポンプ Diffusion pump  
 T: トラップ Traps  
 1-16: ストップコック Stopcocks  
 PIRANI: ピラニ真空計端子 Pirani vacuum gauges

### 2.1.2 試料の粒度

試料の粒度が粗いと反応が進みにくく、二酸化炭素の収率が低くなると同時に同位体組成も変化することがある (WALTERS *et al.*, 1972) ので、試料は乳鉢で十分に細かくする必要がある。

### 2.1.3 リン酸

試薬特級リン酸500 g に試薬特級五酸化リン約200g を加え、加熱して100%リン酸をつくる。100%リン酸の密度は25°Cで1.8741g/cm<sup>3</sup>であるので、比重を測定することにより、純度を確かめる。リン酸は吸湿性なので、デシケーター中に保存する必要がある、実験に用いるリン酸の取出しも迅速に行わねばならない。また、100%リン酸は常温で固体であり(融点42.35°C)、25°Cでは過冷却の状態にある。このため、25°Cより低温にさらしたり、種結晶が混ざるとたちまち結晶するので常に25°Cに保ち、容器の中に異物が入らないようにする必要がある。

### 2.1.4 温度制御

炭酸塩とリン酸の反応式は(1)式で例示されるように、炭酸塩中の酸素の%が二酸化炭素として抽出され、この酸素の同位体比は元の炭酸塩中の酸素のそれとは異なる

ている。従って、炭酸塩の真の酸素同位体組成を求めるためには、この反応での同位体分別係数を知る必要がある。SHARMA and CLAYTON (1965) は、五フッ化臭素法で炭酸塩の全酸素を抽出測定し、リン酸法との比較から25°Cでの酸素同位体分別係数 $\alpha$ を1.01008<sup>1)</sup>と求めた。同位体分別係数は温度依存性があるので、反応温度を一定に保つ必要がある。一方、同一の実験で得られた標準試料の値に規格化する場合には、同位体分別係数が相殺されるので $\alpha$ を知る必要はない。

本実験では、反応温度を一定に保つために、水槽容量45 l でクーラー付きの恒温水槽を用いた。この水槽は、ポンプで対流を起こす方式のため、温度分布はかなり均質で、水槽内の異なる地点での温度の差異は0.04°Cの範囲にある。また、水槽内の同一地点での経時変化も高々0.1°Cの範囲にあり、全体として25.00±0.05°Cの範囲内に収まっている。

1) これは方解石の場合の値であり、他の炭酸塩では若干異なる。なお、この値はその後1.01025と改訂された (CLAYTON and STEINER, 1975)。

2.2 質量分析

二酸化炭素の炭素及び酸素同位体比は, Varian MAT社製 MAT 250型質量分析計を用いて測定した. 質量分析計の詳細は別途報告する予定(松久・森下, 準備中)なので, ここでは標準試料及び測定値の補正について要点を述べる.

2.2.1 標準試料

炭素及び酸素の同位体比は, 次式のように標準試料に対する千分率偏差( $\delta$  値)で表わされる.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{13(x)} - R_{13(st)}}{R_{13(st)}} \times 1000 \quad (\text{‰})$$

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{R_{18(x)} - R_{18(st)}}{R_{18(st)}} \times 1000 \quad (\text{‰})$$

ここで,  $R_{13} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ,  $R_{18} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ であり, 添字の(x)及び(st)は, それぞれ未知試料及び標準試料を示す.

異なる実験室間で $\delta$ 値を比較する場合は, この標準試料は国際的に良く知られたものでなければ測定値の比較が困難である. この目的で用いられる標準試料——ここでは国際標準試料(Reference standard)と呼ぶ——は,  $\delta^{13}\text{C}$  値については, South Carolina 州の Peedec 層から産出した白亜紀の矢石化石(*Belemnitella americana*)であり(PDB スケール),  $\delta^{18}\text{O}$  値については PDB または仮想的な標準平均海水である SMOW (Standard Mean Ocean Water) が用いられる. しかし, 既に述べたように PDB 国際標準試料が枯渇して使えないので, PDB に対する  $\delta$  値のわかっている別の標準試料(Reference Sample)に対する値から換算して PDB スケールで表わすことにしている. また, 筆者らの実験室では, 試料調製条件や質量分析計の測定条件の揺らぎを除去するため, 未知試料と同時に毎回同一の試料——ここではこの試料を作業標準試料(Working standard)と呼ぶことにする——を処理・測定している. この作業標準試料としては, 上に述べた標準試料を用いても良いが, 貴重な標準試料の消耗を避けるため, 試薬  $\text{CaCO}_3-1$  を用いている.

ところで, 未知試料から調製した二酸化炭素の同位体比を測定する際, 実際には, 標準となる二酸化炭素と未知試料の二酸化炭素を交互に質量分析計に入れることにより, ある標準試料(二酸化炭素)に対する相対値を測定している. この標準試料を測定標準試料(Machine standard)と呼ぶことにする. 測定標準試料は未知試料の同位体組成に近い組成を持つことが望ましい. 測定標準試料として用いられる二酸化炭素は, 作業標準試料などの標準試料から調製すると都合が良いが, 未知試料の種類によっては市販の二酸化炭素を用いる場合もある.

2.2.2 測定値の補正

質量分析計のコレクター電極で実際に捕集・測定されるのは, 質量数 44 ( ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ), 質量数 45 ( ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ + {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ ), 及び質量数 46 ( ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+ + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}^+$ ) の二酸化炭素 イオン流である. この測定値について, 複式試料導入部の試料交換バルブで生じる試料の混合, イオン流の裾が隣りのコレクター電極へ及ぼす影響, そしてバックグラウンドを補正する. 筆者らの用いた MAT 250 型質量分析計では, 補正係数の総計は, 質量数 45 及び 46 の測定値に対して, それぞれ  $f_{45} = 1.0006$  及び  $f_{46} = 1.00285$  である.

次に, この補正值から真の炭素同位体比 ( ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ) 及び酸素同位体比 ( ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ ) を求めるためには, それぞれの測定値に対する  ${}^{13}\text{C}$  や  ${}^{17}\text{O}$  の寄与を補正する必要がある. CRAIG (1957) はダブルコレクターを備えた質量分析計での補正式を計算した. ダブルコレクターで質量数 46 のイオンを測定する場合, 質量数 44, 45 のイオンは同一のコレクターで捕集される. そこで, 測定される同位体比  $R_{46}$  は, 質量数 46/(質量数 44+質量数 45) となり,

$$R_{46} = \frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}$$

である. 一方, MAT250型質量分析計は3個のコレクター電極を持っており, 質量数 44, 45 及び 46 の二酸化炭素イオンを同時に別々のコレクターで捕集・測定することができる. このため,  $R_{46}$  は質量数 46/質量数 44 であり,

$$R_{46} = \frac{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + {}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}$$

となり, 質量数 45 のイオンの寄与がなくなる.  $R_{45}$  については両者とも同一条件で,

$$R_{45} = \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}}$$

である.

また, CRAIG (1957) の補正式は, 測定標準試料に PDB から調製した二酸化炭素を用いた場合のものであるので, 他の測定標準試料に対して測定する時には, 厳密には計算し直す必要がある. これらの相異点を考慮して計算すると,  $\text{CaCO}_3-1$  から調製した二酸化炭素を測定標準試料として, トリプルコレクターを用いて測定した場合の補正式は, 次のようになる.

$$\left. \begin{aligned} \delta^{13}\text{C} &= 1.0670\delta^{45}\text{m} - 0.0334\delta^{46}\text{m} \\ \delta^{18}\text{O} &= 1.0011\delta^{46}\text{m} - 0.0022\delta^{45}\text{m} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

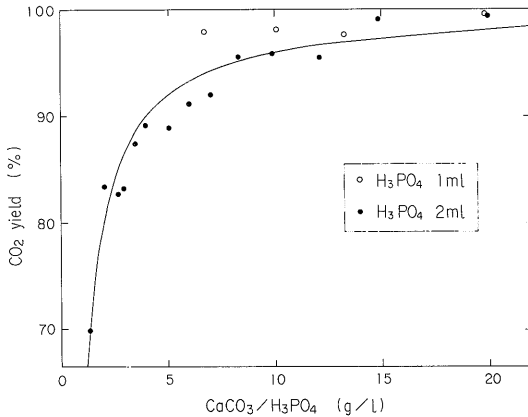
ただし,

$$\delta^n\text{m} = \frac{R_{n(x)} - R_{n(st)}}{R_{n(st)}} \times 1000 \quad (n \text{ は } 45 \text{ または } 46)$$

### 3. 試料調製上の問題点

#### 3.1 二酸化炭素捕集条件

反応を終えた反応容器から二酸化炭素を取出す条件を



第3図 種々の試料/リン酸比に対する二酸化炭素の収率

○はリン酸 1 ml 使用, ●はリン酸 2 ml 使用. 例えば, 炭酸カルシウム 20 mg とリン酸 2 ml を用いた場合は  $\text{CaCO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4=10$  (g/l) である.

Fig. 3 A plot of  $\text{CO}_2$  yield vs. calcite/phosphoric acid ratio (g/l).

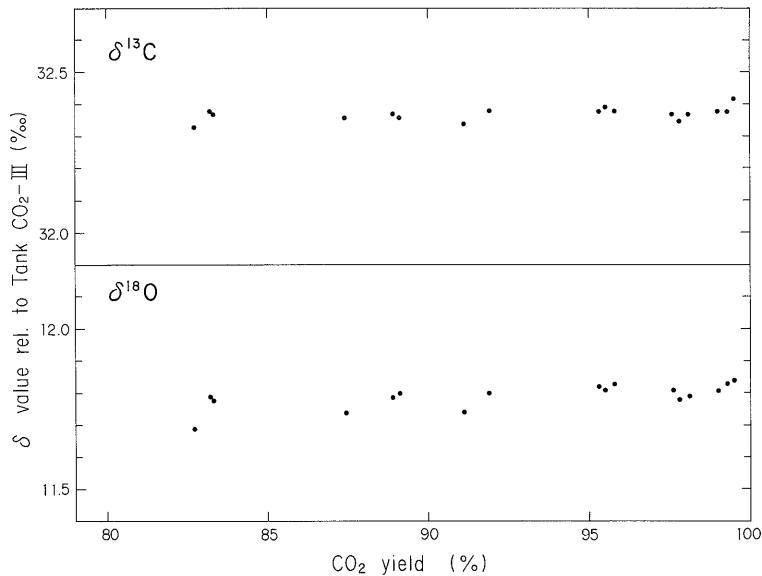
Open and solid circles refer to 1 ml and 2 ml amount of phosphoric acid, respectively.

決めるため, 液体窒素で T 4 トラップに二酸化炭素を捕集する時間を変えて実験した. 反応時間 20 時間程度の試料について, 捕集時間を 20 秒から 60 分まで変え, そのうちの一部については捕集時に反応容器を温風で熱して気体を追出した.

収率は, 捕集時間 5 分以上のものはほぼ一定だが, 1 分以下のものは 2-3% 低くなっている. また, 反応容器を熱したものは収率がやや高いが, 反応温度を変えてしまう恐れがあるので好ましくない. それぞれの実験の結果得られた二酸化炭素の同位体比は,  $\delta^{13}\text{C}$  値と  $\delta^{18}\text{O}$  値のいずれも一定値を示し, それぞれ  $\pm 0.05\%$  の範囲に収まっている. また, 二酸化炭素捕集条件と  $\delta^{13}\text{C}$  値,  $\delta^{18}\text{O}$  値との関係について, 有意の傾向は見られない. 現在, 定常的な実験での二酸化炭素捕集時間は 10 分である.

#### 3.2 試料/リン酸比

実験に用いる試料の量は, ある一定の量に定めておいた方が取扱い上便利だし, 他の試料との比較や誤差の評価に際しても有利である. 精製装置の能力や, 質量分析計で測定する際の適当量を考慮して, 本実験では, 炭酸カルシウム量にして 20 mg 程度を用いた. これは, 二酸化炭素を約  $2 \times 10^{-4}$  mol (標準状態で約 4.5 ml) 発生する量, という意味なので, 他の炭酸塩では若干の増減がある. また, 試料が珪酸塩等との混合物である場合にも, “炭酸カルシウム量に換算して 20 mg の炭酸塩を含有す



第4図 二酸化炭素の収率と同位体比との関係

$\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  ともに測定標準試料の一つである Tank  $\text{CO}_2$ -III に対する値である.

Fig. 4  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\text{CO}_2$  yield.

$\delta$ -values are reported relative to Tank  $\text{CO}_2$ -III, one of our machine standards.

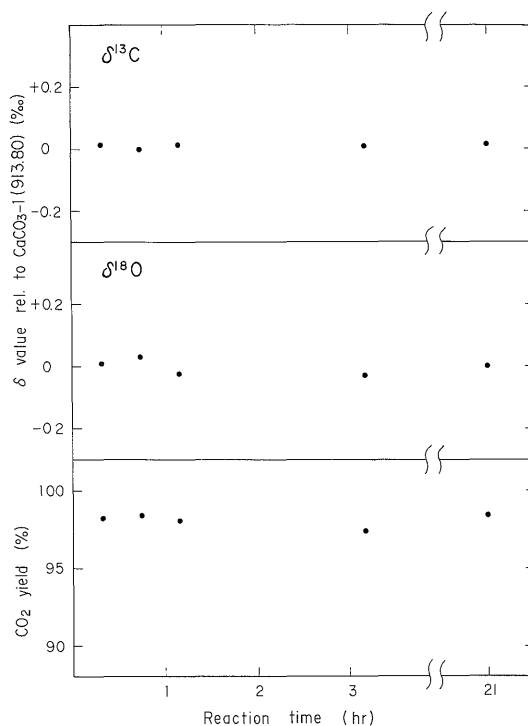
る量”を計算して、実験に供することとする。

炭酸カルシウム20 mg から二酸化炭素全量を発生させるために必要なリン酸量は、化学量論的には約 20  $\mu$ l であるが、リン酸は粘性が高く、反応容器の管壁に付着するなどして失われる量があるので過剰に用いる。そこで、炭酸カルシウム20 mg をリン酸 2 ml で分解したところ、収率はほぼ96%であった。収率が100%にならない理由として、二酸化炭素のリン酸への溶解が考えられるので、リン酸 1 ml または 2 ml に対して炭酸カルシウム量を変化させて実験を行った。その結果を、試料/リン酸比に対する二酸化炭素の収率の変化で表わすと第3図のようになる。リン酸 2 ml を用いた実験における収率は、 $y = (x - 0.4)/x$  の曲線上にあり、これは、“リン酸 1 ml 当り 0.4 mg の炭酸カルシウムからの二酸化炭素が溶液中に残る”ということを示している。このような現象は、松葉谷・越中(1981)も別途、見出している。炭酸カルシウム量と無関係に、リン酸一定量に対して一定量の二酸化炭素が残るという結果は、リン酸に対する二酸化炭素の溶解度を示している、とも考えられる。このような仮定を立てば、リン酸 1 ml を用いた実験においても、収率は $y = (x - 0.4)/x$ の曲線に乗ることが予想されるが、実際にはこの曲線より上方に位置する。これは、前述のようにリン酸は粘度が高く、反応に参加しないリン酸量(ほぼ一定量)が無視できないため、実際の試料/リン酸比がリン酸 2 ml の場合より大きくなり、見掛け上の収率が高くなったものと考えられる。

一方、この実験における収率と同位体比との関係は第4図のようになり、同位体比は収率に依存しないことがわかる。つまり、二酸化炭素の一部がリン酸に溶解して回収されないとしても、このときの気相の二酸化炭素とリン酸に溶解した二酸化炭素の間には、測定し得る大きさの同位体分別はないと言える。以上の結果から、反応の確実性や操作性をも考慮して、通常はリン酸 1 ml に対して試料(炭酸カルシウムとして)20 mg 程度を用いることとするが、試料が20 mg に満たない場合であっても測定値の信頼性は高いものと考えられる。

### 3.3 反応時間

試薬  $\text{CaCO}_3-1$  を試料にした実験における種々の反応時間での収率と同位体比との関係を第5図に示す。二酸化炭素の収率、 $\delta^{13}\text{C}$  値、 $\delta^{18}\text{O}$  値とも、反応時間20分-21時間にわたって一定である。即ち、 $\text{CaCO}_3-1$  は20分で既に反応が終了しているが、20時間以上そのまま放置しても、反応容器の漏れや水やリン酸との同位体交換反応によって、生成した二酸化炭素の収率や同位体組成が影響を受けることはない、と言える。このように、 $\text{CaCO}_3-1$



第5図 種々の反応時間での二酸化炭素の収率及び炭素・酸素同位体比

$\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  ともに、作業標準試料の  $\text{CaCO}_3-1$  から調製した  $\text{CO}_2$ (調製番号 913.80)を測定標準試料とした値である。

Fig. 5  $\text{CO}_2$  yield, and  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values vs. reaction time.  $\delta$ -values are reported relative to  $\text{CO}_2$  (Preparation No. 913.80) evolved from  $\text{CaCO}_3-1$ .

の場合は短時間で反応が終了するが、天然の試料では反応の遅いものも多い。そこで、通常の実験では、反応時間は15-20時間(overnight)を原則とする。

一方、炭酸カルシウム以外の炭酸塩は、リン酸との反応速度が小さいので、反応時間を長くする必要がある。例えば、乳鉢で十分に細かくしたドロマイトの場合は、3日(65時間程度)を要する。

## 4. 標準試料

### 4.1 試料記載

上述の実験法に基づき、既に他の実験室で測定が行われているいくつかの炭酸塩標準試料について、炭素及び酸素同位体比を測定した。今回測定した試料は、我々の実験室の作業標準試料  $\text{CaCO}_3-1$  の他に、以下の6種である。

**NBS-18 と NBS-19** 今回、IAEA の実験室間での測

定値の比較計画(Intercalibration Program)で配布された炭酸塩標準試料である。NBS-18は、ノルウェイのカーボナタイトから調製された炭酸カルシウムである。NBS-19は、大理石から得られた炭酸カルシウムで、USGSの実験室で作業標準試料として用いられてきたものである。何れの試料も、岩片の表面の汚れを取り除き、粒径200-300 μm程度の粉末を重液と磁気分離で精製した後、配布された。

NBS-19は、TS石灰岩と呼ばれて、これまでいくつかの実験室で同位体比の測定が行われている。炭素・酸素同位体比ともPDBの値に近いので、実験室間で測定値の比較・調整が行われた後、PDBに代わる標準試料となることが期待されている。一方、NBS-18は、<sup>13</sup>C、<sup>18</sup>OともPDBより乏しいことは知られているが、まだ公表された測定値は少なく、今回のIAEAのプログラムでは、NBS-19に対する相対値を報告することが求められている。

**NBS-20** Solenhofen 石灰岩から調製された炭酸カルシウムで、CRAIG (1957) によってPDBに対する値が報告されており、PDB試料が入手出来なくなった後、多くの実験室でPDBスケールを定める標準試料として用いられている。

**C. Calcite** シカゴ大学のClayton教授の実験室の作業標準試料である。

**TKL-1 と K-2** この2つの試料は、BLATTNER and

HULSTON (1975, 1978) が、炭素及び酸素同位体比について、実験室間での測定値の比較を行うために各地の実験室に配布したもので、19組のデータが集積されている。

TKL-1は、CRAIG (1957) がPDBに対して同位体比を測定したTe Kuiti石灰岩と同一試料である。TKL-1は、方解石の他に微量の他の鉱物を含むが、原試料を損わないようにするため、精製の手は加えられていない(BLATTNER and HULSTON, 1975)。K-2は、New ZealandのKaikoura山地産の、カーボナタイト又は火成岩の貫入を受けた結晶質石灰岩から調製された方解石(粒径63-210 μmのフラクション)で、結晶度が高く、<sup>18</sup>O濃度が低い。

PDBスケールによるδ値は、スケールの決め方によって実験室間で系統的誤差の生じる可能性がある。しかし、二つの試料間の相対差は、PDBスケールによらず、一定の値を示すはずである。しかるに、19の実験室から報告されたTKL-1とK-2の酸素同位体比の相対値( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}} = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{TKL-1}} / ({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_{\text{K-2}} - 1] \times 1000$ )は、23.00から23.60の間にばらつき、正規分布を示さない(BLATTNER and HULSTON, 1978)。

#### 4.2 測定結果及び他の実験室の値との比較

炭酸塩標準試料の炭素及び酸素同位体比測定結果を、それぞれ、第1表及び第2表に示す。同一試料の測定値は、δ<sup>13</sup>C値、δ<sup>18</sup>O値とも±0.03‰の範囲に入り、再現

第1表 炭酸塩標準試料の炭素同位体比測定結果  
Table 1 δ<sup>13</sup>C values of carbonate reference samples.

Sample	This work		Others
	δ <sup>13</sup> C* <sub>CaCO<sub>3</sub>-1</sub> (‰)	δ <sup>13</sup> C** <sub>PDB</sub> (‰)	δ <sup>13</sup> C <sub>PDB</sub> (‰)
CaCO <sub>3</sub> -1***	+0.01±0.01(3)****	+ 2.59	
NBS-18	-7.58±0.01(3)	- 5.02	-4.90 <sup>a)</sup> -5.00 <sup>b)</sup>
NBS-19	-0.69±0.01(3)	+ 1.89	+2.00 <sup>a)</sup> +1.92 <sup>b)</sup> +2.26 <sup>c)</sup>
NBS-20	-3.63±0.01(3)	- 1.06	
C. Calcite	-12.98±0.01(3)	-10.43	
TKL-1	-4.27±0.01(2)	- 1.70	-1.67 <sup>d)</sup> -1.69 <sup>e)</sup>
K-2	-6.25±0.01(2)	- 3.69	-3.71 <sup>e)</sup>

\* Relative to CO<sub>2</sub> (Preparation No. 30141) evolved from CaCO<sub>3</sub>-1.

\*\* Defined by CRAIG (1957); δ<sup>13</sup>C for NBS-20 relative to PDB=-1.06.

\*\*\* GSJ working standard.

\*\*\*\* Standard deviation; Figures in parentheses are number of independent measurements.

a) FRIEDMAN *et al.* (1981); b) COPLIN *et al.* (1983); c) R. CLAYTON; d) CRAIG (1957); e) BLATTNER and HULSTON (1978)

第2表 炭酸塩標準試料の酸素同位体比測定結果  
Table 2  $\delta^{18}\text{O}$  values of carbonate reference samples.

Sample	This work		Others $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}(\text{‰})$
	$\delta^{18}\text{O}^*_{\text{CaCO}_3-1}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}^{**}_{\text{PDB}}(\text{‰})$	
CaCO <sub>3</sub> -1***	-0.04±0.01(3)****	-15.00	
NBS-18	-8.00±0.04(3)	-22.84	+ 6.60 <sup>a)</sup> ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ) -22.88 <sup>b)</sup>
NBS-19	+12.91±0.03(3)	- 2.24	- 2.20 <sup>a)</sup> - 2.20 <sup>b)</sup> - 2.12 <sup>c)</sup>
NBS-20	+10.98±0.01(3)	- 4.14	
C. Calcite	+2.58±0.01(3)	-12.41	- 12.37 <sup>e)</sup>
TKL-1	+10.86±0.02(2)	- 4.26	- 4.17 <sup>d)</sup> - 4.26 <sup>e)</sup>
K-2	-11.90±0.00(2)	-26.68	- 26.84 <sup>e)</sup>

\* Relative to CO<sub>2</sub> (Preparation No.30141) evolved from CaCO<sub>3</sub>-1.

\*\* Defined by CRAIG (1957);  $\delta^{18}\text{O}$  for NBS-20 relative to PDB=-4.14.

\*\*\* GSJ working standard.

\*\*\*\* Standard deviation; Figures in parentheses are number of independent measurements.

a) FRIEDMAN *et al.* (1981); b) COPLEN *et al.* (1983); c) R. CLAYTON; d) CRAIG (1957); e) BLATTNER and HULSTON (1978)

性は非常に良い。PDB スケールの値は、PDB に対する NBS-20 の値を、それぞれ、 $\delta^{13}\text{C} = -1.06\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O} = -4.14\text{‰}$  (CRAIG, 1957) とおいて算出した。また、SMOW スケールの  $\delta^{18}\text{O}$  値は、25°C における CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及び CaCO<sub>3</sub> → CO<sub>2</sub> の酸素同位体分別係数を、それぞれ、1.0407及び1.01025とし、Vienna-SMOW を基準にして求めた。

第1表、第2表には、他の研究者によって公表されている値を比較のために示した。本研究で得られた NBS-18及び NBS-19の  $\delta^{13}\text{C}$  値は、それぞれ、 $-5.02\text{‰}$  及び  $+1.89\text{‰}$  で、FRIEDMAN *et al.* (1981) による暫定報告値(それぞれ $-4.90\text{‰}$ 及び $+2.00\text{‰}$ )より系統的に約0.1‰低い。しかし、COPLEN *et al.* (1983)の結果とは良い一致を示す。上述の0.1‰の差が、補正すべき有意の差であるかどうかは、今後の検討が必要である。なお、我々の実験室における NBS-18と NBS-19の  $\delta^{13}\text{C}$  の相対値は、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{NBS-18/NBS-19}} = -6.90\text{‰}$  である。TKL-1と K-2の  $\delta^{13}\text{C}$  値 ( $-1.70\text{‰}$  と  $-3.69\text{‰}$ ) は、BLATTNER and HULSTON (1978) による14実験室の平均値(それぞれ $-1.69 \pm 0.13\text{‰}$ と $-3.71 \pm 0.14\text{‰}$ )と良く一致している。

次に、酸素同位体比についてみると、本研究で得られた NBS-19の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  値は $-2.24\text{‰}$ で、FRIEDMAN *et al.* (1981)の暫定報告値 $-2.20\text{‰}$ と良い一致を示す。一方、NBS-18の方は、FRIEDMAN *et al.* (1981)には SMOW スケールでのみ報告されているが、本研究の値  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +6.95\text{‰}$  は、彼らの値( $+6.60\text{‰}$ )より0.35‰高い。

SMOW スケールを求めるにあたって、彼らが CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の酸素同位体分別係数としてどの値を用いたかは不明であるが、もし1.0412 (FRIEDMAN and O'NEIL, 1977) であるとしても、それから予想される系統的な値のずれは、上述の値のずれとは逆向きになるので、この不一致の原因は別のところにあると考えられる。なお、COPLEN *et al.* (1983)による NBS-18の  $\delta^{18}\text{O}$  値は、PDB スケールで $-22.88\text{‰}$ で、我々の値と良い一致を示す。なお、SMOW スケールでの彼らの値は  $\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = 1.0412$  を用いて $+7.35\text{‰}$ である。我々の実験室における NBS-18と NBS-19の  $\delta^{18}\text{O}$  値の相対値は、 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{NBS-18/NBS-19}} = -20.65\text{‰}$ である。

C. Calcite の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  値( $-12.41\text{‰}$ )は、シカゴ大学のクレイトン実験室における値( $-12.37\text{‰}$ )と良い一致を示す。

TKL-1と K-2については、本研究で得られた TKL-1の  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  値( $-4.26\text{‰}$ )は、BLATTNER and HULSTON (1978)による19実験室(PDB スケールについては15実験室)の集計結果の平均値( $-4.26\text{‰}$ )と一致している。ところが、K-2について得られた  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$  値( $-26.68\text{‰}$ )は、BLATTNER and HULSTON (1978)による平均値 $-26.84\text{‰}$ より0.16‰高く、その結果、我々の得た両試料の相対値  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}} = +23.03\text{‰}$  は、平均値より0.2‰小さくなっている。しかしながら、BLATTNER and HULSTON が彼らの論文の中で述べているように、19実験室で得られた  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$  の値は正規分布を示さず、23.0か



第3表 炭酸塩標準試料中の不純物のX線回折ピーク

Table 3 X-ray diffraction peaks of impurities in carbonate reference samples.

Sample	2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>C</sub> *	Mineral (hkl)
NBS-18	30.94	2.888	2.3	Dolomite (104)
NBS-20	26.62	3.346	0.3	Quartz (101)
TKL-1	26.64	3.343	0.2	Quartz (101)
K-2	20.82	4.263	0.2	Quartz (100)
	23.94	3.714	0.3	Ferroan dolomite (012)
	26.20	3.398	0.4	Aragonite (111)
	26.64	3.343	0.7	Quartz (101)
	27.20	3.276	0.2	Aragonite (021)
	30.82	2.899	7.5	Ferroan dolomite (104)
	33.12	2.702	0.1	Aragonite (012)
	33.38	2.682	0.1	Ferroan dolomite (006)
	35.10	2.554	0.2	Ferroan dolomite (015)
	37.26	2.411	0.3	Ferroan dolomite (110)
	41.02	2.198	0.7	Ferroan dolomite (113)
	44.82	2.020	0.6	Ferroan dolomite (202)
	50.36	1.810	0.6	Ferroan dolomite (018)
	50.90	1.792	0.6	Ferroan dolomite (116) (009)

Cu-K<sub>α</sub> radiation; 40 kV, 150 mA.

\* Intensities referred to the intensity of calcite (104) as 100.

第4表 異なる反応時間での炭酸塩標準試料の二酸化炭素の収率及び炭素・酸素同位体比

Table 4 CO<sub>2</sub> yield, and δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O values of carbonate reference samples at reaction time of 1, 19 or 41 hr.

Sample	Sample size (mg)	Reaction time (hr)	yield (%)	δ <sup>13</sup> C* (‰)	δ <sup>18</sup> O* (‰)
NBS-18	21.3	1	92.6	-7.56	-7.99
		19	95.3	-7.55	-7.99
		41	93.9	-7.56	-8.02
NBS-19	21.4	1	93.7	-0.69	+12.77
		19	96.6	-0.68	+12.79
		41	99.4	-4.28	+10.78
TKL-1	20.6	1	99.4	-4.28	+10.78
		19	100.6	-4.30	+10.77
		41	100.6	-4.30	+10.77
K-2	21.2	1	85.5	-6.35	-12.13
		19	95.3	-6.25	-11.86
		41	95.0	-6.25	-11.88

\* Relative to CaCO<sub>3</sub>-1

ら23.6%の範囲にわたっており、平均値は統計的な意味をなさない。我々の結果は、この分布範囲の下限に相当する。この値のばらつきの原因については、次節で考察する。

#### 4.3 標準試料中の不純物の問題

炭酸塩標準試料の純度を確認するため、試料をX線粉末法で分析した。方解石以外の回折ピークの得られた試料について、結果を第3表に示す。なお、NBS-19、C.

Calcite及びCaCO<sub>3</sub>-1はいずれも純粋な方解石であった。

NBS-18は、不純物としてドロマイトを含んでいるが、同一X線条件下における純粋なドロマイトの(104)の反射強度と比較すると、その含有量は約2%であると推定される。

NBS-20は、不純物として微量の石英を含んでいるが、同様にして、純粋な石英の(101)の反射強度と比較すると、その含有量は0.2%程度である。

TKL-1は、微量の石英(<0.2%)を含む。

K-2は、ドロマイト様鉱物(フェロアン ドロマイトの回折ピークと一致するが、X線粉末法だけでは断定できない)をおよそ7%含み、この他に石英(含有量約0.4%)や微量のアラゴナイトを含むかなり不純な試料である。

このように、標準試料中に不純物が存在することは好ましいことではなく、特にドロマイトが混入している試料では、反応時間によって収率や同位体比が変化する可能性がある。そこで、NBS-18、NBS-19、TKL-1及びK-2の4標準試料について、異なる反応時間での実験を行った(NBS-19は純粋な試料だが、比較のために一緒に処理した)。

この実験は、反応時間1時間で生成した二酸化炭素を捕集し、収率と同位体比を測定し、さらに反応を続けさせ、反応開始19時間後に再び二酸化炭素を捕集し、先に捕集した二酸化炭素に加えて収率と同位体比を測定する、というものである。この結果を第4表に示す。NBS-18、NBS-19及びTKL-1は、反応時間1時間で得られた二酸化炭素に対して19時間の方が収率は1-3%上がっているが、同位体比は変化していない。一方、K-2は19時間の二酸化炭素の方が収率が10%、 $\delta^{18}\text{O}$ 値で0.3%も高く、反応時間1時間では反応が不十分であることを示している。なお、NBS-18とK-2については、反応時間41時間の実験も併せて行ったが、19時間での測定値と同様の値であった。

以上の結果から、K-2は方解石以外の炭酸塩(おそらくフェロアン ドロマイト)を無視できない量含んでおり、この鉱物がリン酸と反応しにくいと、反応時間によって二酸化炭素の収率と同位体比に有意の差が生ずることが明らかになった。反応時間が短いと、K-2の $\delta^{18}\text{O}$ の見掛けの値は低くなり、従って、TKL-1との相対値である $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$ の見掛けの値は大きくなる。BLATTNER and HULSTON (1978)には各実験室での反応時間は記載されていないので明確ではないが、前述の $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$ 値のばらつきの原因の一つは、この反応時間の違いによるK-2の $\delta^{18}\text{O}$ 値のばらつきではないか

2) GONFIANTINI (1978)は、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比が55.5%の隔たりを持つ2つの水標準試料 V-SMOW (IAEA で調製された同位体組成がSMOWと等しい水試料)とSLAP (南極の氷から調製された水試料)について、36の実験室における $\Delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW/SLAP}}$ 値を報告している。それによると、著しく値のはずれた2実験室を除いても、値のばらつきは2%に達する。このばらつきの原因の一つは、質量分析計そのものの系統的誤差によると考えられるが、もしも2%のばらつきがすべて質量分析計の系統的誤差によるものと仮定すると、 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW/SLAP}}$ 値(55.5%)の約40%の値を持つ $\Delta^{18}\text{O}_{\text{TKL-1/K-2}}$ 値(23%)については、0.8%のばらつきが生じることになる。BLATTNER and HULSTON (1978)の報告に見られる値のばらつきには、このことに起因するものも含まれているであろう。

と考えられる<sup>2)</sup>。

NBS-18も不純物として微量のドロマイトを含むが、同位体比の測定に与える影響は無視できる。従って、NBS-18とNBS-19の組合せは、炭酸塩の同位体比における標準スケールの検定に用いることが出来ると考えられる。

## 5. まとめ

本報告では、地質調査所の筑波移転後に製作した同位体比測定用炭酸塩試料調製装置を用いた炭素及び酸素同位体比測定実験の概要を述べ、実験条件やそれに付随する問題に言及した。実験手法は確立しており、再現性も良いため、今後の研究に十分役立つものと考えている。また、この装置を用いて、炭酸塩標準試料の同位体比測定を行った。この値はIAEAへ報告されたが、各国の実験室における測定値と概ね調和的なものである。一方、炭酸塩標準試料をX線粉末法で調べたところ、いくつかの試料は不純物を含むことが判明した。このうち、微量の石英のみを含むものは特に問題ないが、ドロマイトを含むものは注意が必要で、特にK-2(Kaikoura No. 2)は反応時間によって同位体比の測定値が変化するので、標準試料としては適当ではないと考えられる。

## 文 献

- BLATTNER, P. and HULSTON, J. R. (1975) A pair of solid reference samples to trace drift and proportional errors of  $\delta\text{O}^{18}$  scale. *New Zealand D.S.I.R., Inst. Nucl. Sci. Rep., INS-LN-41.*
- and ——— (1978) Proportional variations of geochemical  $\delta^{18}\text{O}$  scales—an interlaboratory comparison. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, p. 59-62.
- CLAYTON, R. N. and STEINER, A. (1975) Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 39, p.1179-1186.
- COPLEN, T. B., KENDALL, C. and HOPPLE, J. (1983) Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, vol. 302, p. 236-238.
- CRAIG, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 12, p.133-149.
- FRIEDMAN, I. and O'NEIL, J. R. (1977) *Compila-*

- tion of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 440-KK.
- , ——— and CEBULA, G. (1981) Two new carbonate stable-isotope standards. Manuscript distributed by IAEA.
- GONFIANTINI, R. (1978) Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, vol. 271, p.534-536.
- 松葉谷治・越中 浩(1981) 同位体比測定用質量分析計 MAT 250 による炭素および酸素同位体比の測定について. 秋田大学鉱山学部地下資源研究施設報告, no. 46, p. 27-36.
- McCREA, J. M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, vol. 18, p.849-857.
- SHARMA, T. and CLAYTON, R. N. (1965) Measurement of  $O^{18}/O^{16}$  ratios of total oxygen of carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p.1347-1353.
- WALTERS, L. J., JR., CLAYPOOL, G. E. and CHOQUETTE, P. W. (1972) Reaction rates and  $\delta O^{18}$  variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 36, p. 129-140.
- (受付: 1983年 9月19日; 受理: 1983年11月16日)