

# 酸素と水素の同位体地質学 (その1)

松久幸敬 (鉱床部)

## 1. はじめに

ここ10年くらいに間に地熱地域の水の動きや鉱床をつくった鉱化溶液の起源が酸素や水素の同位体を使った研究によってつぎつぎとあきらかにされつつある。1950年代のはじめに重水素の発見者ハロルド・ユリーと彼のグループは貝殻の酸素同位体組成から古海水温を推定する方法を考案した。それ以来これらの同位体は地質学の分野にさまざまな貢献をしてきた。しかし不幸なことにこれらの同位体がどのように研究されどのように地質学に役立っているかについてはあまり世間に知られていない。そもそも酸素や水素の同位体とは何かそれはどうやって測定するのかそれを測定すると何がわかるのか何に役に立つのかこの小文ではそのような疑問に対する解説を試みたい。また具体的な研究例としてこれらの同位体からみた岩石と水の反応について話題を提供したい。

ところで同位体の話に入る前にここで地球における元素の存在度というものにちょっとふれてみたい。表1は地殻における主要な元素の存在度である。地殻を構成する岩石はケイ酸塩鉱物とごく少量の酸化物鉱物や炭酸塩鉱物などからできている。それらはいずれも酸素を含む化合物である。表1はこれを元素別にばらしてみたわけで重量にして地殻のおよそ半分が酸素であることがわかる。酸素は原子量の比較的小さい元素であるから存在度を原子比でみると酸素の量はさらに大きくなるし酸素はイオン半径の大きな元素

表1 地殻中の元素存在度

	重量%	原子%	容量%
酸素	46.60	62.55	93.77
ケイ素	27.72	21.22	0.86
アルミニウム	8.13	6.47	0.47
鉄	5.00	1.92	0.43
マグネシウム	2.09	1.84	0.29
カルシウム	3.63	1.94	1.03
ナトリウム	2.83	2.64	1.32
カリウム	2.59	1.42	1.83

(MASON 1966による)

なので存在度を容量比でみると地殻の90パーセント以上が酸素ということになってしまう。つまり地殻というのは酸素原子の大きなボールがぎっしりつまった箱の中に各種の陽イオンがすきまをうめるように入っているようなものだということが出来る。このことは酸素が地殻で最も主要な元素だということをいかに示している。

酸素は一方では水分子として海水や陸水(水圏)や大気中(気圏)を往来しさらには酸素ガスや炭酸ガスとして大気的主要な構成要素ともなる。一方水素は地殻の構成元素としてはその存在量は大へん小さいが酸素とともに水分子を構成したり含水ケイ酸塩を構成したりして地殻と水圏や気圏を橋わたしする重要な元素である。このように酸素と水素は岩石と水の両方の構成元素であるので岩石と水が接する反応を研究する際にこれらの元素の同位体がきわめて有効な手段となるのである。

## 2. 酸素・水素同位体とは何か

原子が陽子と中性子から構成される原子核とそのまわりをとりまく電子から出来ていることはよく知られている。陽子と電子は電気的につりあっていて元素の化学的性質を決めている。陽子の数というのが原子番号で周期律表での元素の位置を決めている。陽子の数が変わると元素が変わるのである。中性子は大きな質量を持っていて陽子とともに原子の質量を決めるが電気的には中性で元素の持つ化学的性質には影響を与えない。陽子の数と中性子の数の和を原子の質量数と呼ぶ。同じ元素であってもその原子核に含まれる中性子の数が異なっているために質量数の異なるものがある。それを同位体またはアイソトープと呼んでいる。同位体は陽子の数は同じなのでその化学的性質に差はないつまり同じ元素なのである。

天然に存在する元素の大部分はいくつかの同位体からなっている。同位体のなかには中性子をたくさん持ちすぎたりしているため原子核内の結合が不安定で放射線を出してより安定な同位体や他の元素に変わっていくものがある。このような現象を放射壊変と呼

び 自然に放射壊変を起こす同位体を 放射性同位体 (ラジオ・アイソトープ)と呼んでいる。放射性同位体の代表的例には ウラニウム 238 やルビジウム87があつて それぞれ個有の壊変速度を持つことから 地質年代を測る時計として利用されている。

一方 同位体の中には 自然には放射壊変を起さないものがある。それを 放射性同位体に対して 安定同位体 (ステイブル・アイソトープ)と呼んでいる。天然の元素の同位体の大部分は むしろこの安定同位体であつて これから語ろうとしている水素や酸素の同位体も この安定同位体なのである。

水素は 陽子1つと そのまわりをとりまく 陽子と同じ大きさの負の電荷を持った電子とから出来ている。しかし 天然には ごく少量だが 陽子のほかに中性子1つを持ったもの さらに中性子2つを持ったものがある。つまり 水素には 質量数 1 2 3の三種類の同位体があることになる。質量数2の水素のことを重水素 質量数3の水素のことをトリチウムと呼んで 普通の水素と区別している。ただし トリチウムは放射性同位体で 以後の話では扱わない。

同じように 酸素には質量数16 17 18の同位体があつて それらはどれも陽子数が8であることには変りないが 中性子数が それぞれ 8 9 10なのである。同位体と呼ぶときには 元素名のあとに質量数をつけて 酸素18 と呼んだり あるいは記号で  $^{18}\text{O}$  と書いたりする。

安定同位体は たしかに 放射壊変によって他の元素や同位体に変化することはないが ある元素の同位体相互の相対的存在度は 物質によってさまざまに変化する。表2は 大気中の酸素と海水における 酸素同位体存在度である。表からわかるように 酸素の大部分(99.76パーセント)は質量数16の同位体で占められている。他の同位体 酸素17と酸素18は それぞれ 0.04パーセントと0.2パーセントを占めるにすぎない。しかし さらにくわしくみると 大気中の酸素と海水の酸素では同位体の存在度にほんのわずか差があつて 酸素18の存在比にしておよそ2パーセントほど 大気の方が酸素18にとんでいる。

話は本筋からそれるが 読者は 化学の教科書には必ず原子量表というのがのっているのをご存知だと思う。原子量は 化合物や化学反応に含まれる原子や分子の量を定める基本的な値である。この原子量というのは 元素の持っている平均的な質量のことである。ところで すでにみたように 元素は質量の異なつたいくつか

表2 酸素同位体存在度

	大気酸素 (NIER 1950)	海水 (GARLICK 1969)
$^{16}\text{O}$	99.759 %	99.763 %
$^{17}\text{O}$	0.0374	0.0372
$^{18}\text{O}$	0.2039	0.1995

の同位体の混合物である。そこで 原子量というのは 元素のおおのこの同位体の質量 (原子質量といい 炭素12の同位体の質量を基準に決める) に それぞれの同位体の存在度の重みをかけた平均値 ということになる。そうすると 同位体の存在度が変われば 元素の原子量も変わることになる。

原子量表にある酸素の原子量 15.9994 は 表2にあげた大気中の酸素の同位体存在度をもとに決められている。こころみに もしこの値を海水の酸素の同位体存在度をもとに計算すると 15.9992となる。さいわい 酸素の場合 99パーセント以上が酸素16であるため 同位体比の変動が原子量におよぼす影響は大へん小さい。また 一般には 原子量や分子量を小数点以下四桁まで正確に使う必要はないであろう。しかし 実験室で使われる試薬のラベルに書かれている分子量というのが このような内容を含んでいるのだということは 知っておく必要があると思う。とくに 試薬の場合は その製法によって 天然にみられるよりは はるかに大きな同位体存在度の変動をおこす可能性のあることも 注意する必要がある。

### 3. 同位体組成をどのようにして測るか

#### 1) 質量分析計

天然の物質における同位体存在度はさまざまに変動するが 表2からもうかがえるように その変動は一般に大へん小さい。その小さな変動を正確に測定するために使われる装置が質量分析計である。

ごく低圧の気体を入れた管の中で放電をおこさせると 気体の一部は正に帯電したイオンになる。このイオンを電場や磁場の中に通すと その進路は一定の曲率半径を画いて曲る。いま 質量 $M$  電荷 $e$  速度 $v$ の粒子が磁場 $H$ の中を進むとすると その粒子の通る軌道の半径 $r$ は

$$r = \frac{Mv}{eH} \tag{1}$$

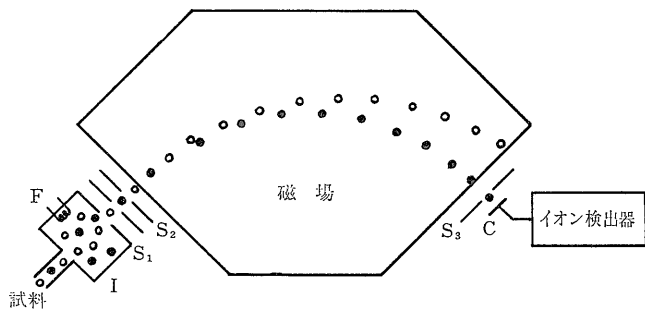


図1  
質量分析計の原理。いま質量の異なる2種類の粒子(白丸と黒丸)の混合ガスからなっている試料があるとす。試料導入系をへてイオン化室(I)へ導かれた試料ガスは、フィラメント(F)からの電子によってイオン化され、電極S<sub>1</sub>とS<sub>2</sub>の間にかかった高電圧で加速されて磁場に送り込まれる。イオン化された粒子は、磁場で質量によって半径の異なるイオン流に分かれて進む。スリットS<sub>3</sub>を通った特定の質量を持つイオン流は、コレクター(C)に捕集され、検出器によってその電流強度が測定される。

で表わされる。つまり他の条件が同じなら質量の大きい粒子ほど大きな半径を画いて磁場の中を通過する。そこで磁場の一端で試料をイオン化し、これに電位差をかけて加速し、磁場の中へ送り込んでやると、磁場のもう一端で質量別に分離したイオン電流をとらえることが出来る。このイオン電流の強さを正確に測れば、試料の中の同位体存在度を知ることが出来る。これが質量分析計の原理である(図1)。

いま図1のコレクター(C)を充分大きくしておけば、この検出板の上に質量の異なる粒子のイオン流のスペクトルを得ることが出来る。またこのコレクターをイオン流の結像するある一点に設置することになると、式(1)のrが一定となり、コレクターの上には常にMvが一定の粒子のイオン流が来ることになる。粒子の速度vは

$$\frac{1}{2}Mv^2 = eV \quad (2)$$

でイオン源の加速電圧Vに関係しているから、加速電圧を変えることによってコレクターの上に質量の異なる粒子のイオン流をつぎつぎと結像させることが出来る。また式(1)からわかるようにrは磁場の強さHの関数でもあるから、加速電圧の代りに磁場の強さを変えても同様の結果が得られる。

ところで天然における酸素や水素の同位体組成を論ずるとき、その議論の対象となるのはおのおのの同位体の存在度あるいは同位体比の絶対値ではなくて、同位体比の相対的変化である。あとで述べるように同位体存在度の変化というのは結局異なる相への同位体の分配のされ方の違いであるから、そのときの分配係数は同位体比の比で与えられる。そこで同位体比の相対的変化が重要となるのである。上に述べた質量分析計で、おのおのの同位体のイオン電流強度を測定し、それから同位体比を求めた場合には±0.1パーセントの変化を見いだすことはむずかしい。ところが異なる

同位体のイオン電流を同時に別々のコレクターに捕集して、その電流強度比を直接測定回路に記録し、また標準試料と未知試料を交互に入れて電流強度比のずれを測定すれば、両試料の同位体比の差を±0.01パーセントくらいの大へんよい精度で測定することが出来る。

酸素や水素の同位体比は、このように特別に工夫された質量分析計を用いて測定される。その場合未知試料の同位体比は標準試料の同位体比からの偏差で表わされ、その値をδ(デルタ)値と呼んでいる。酸素の同位体について書けば

$$\delta^{18}O = \left\{ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{未知試料}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{標準試料}}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (3)$$

である。天然における同位体比の変動はわずかなので、この偏差は普通1000分率(‰パーミル)単位で表わされる。すでに述べたように酸素には質量数16、17、18の3つの同位体がある。しかし酸素17の存在度は大へん小さいので(表2参照)特別の目的を除いては測定されない。そこで単に酸素同位体比と言った場合は<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O比をさす。水素の同位体比の千分率偏差は式(3)の<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>Oの代りにD/Hを入れてδD値で表わされる。

それでは同位体比測定用の質量分析計による測定の実際を簡単に紹介してみよう。この質量分析計は複式試料導入系、複式コレクター、およびポテンシオメーターによるバランス回路を備えている点で、他の質量分析計と異なっている。

酸素同位体比の測定は、一般に炭酸ガスを試料として行なわれる。また水素同位体比の測定は水素ガスを試料として行なわれる。酸素同位体比の測定を炭酸ガスを試料として行なうのは、炭酸ガスの昇華温度が-78.5°Cで、液体チッ素のような寒剤を使って真空装置中で容易に集められることや、酸素ガスが他の物質を酸化させてその過程で自身の同位体比を変化させ

る恐れがあるのに対して 炭酸ガスが不活性なこと 質量分析計中でのバックグラウンドが酸素にくらべて大へん低いこと あとで述べるように 水や炭酸塩の試料が容易に炭酸ガスに転換されること などの理由による。

複式試料導入系は 標準試料ガスと未知試料ガスがおのおの別々のバルブを通して質量分析計のイオン化室に入るように設計されたもので このバルブの開け閉めによって 2つの試料を交互に測定することが出来る。この方法によれば イオン化室の状態をほとんど変化させずに 同じ条件で標準試料と未知試料を測定することが出来 また 両試料をくりかえし交互に測定することによって 測定条件のゆらぎを平均化することが出来る。

次に 同位体比の測定回路を簡略化して図2に示した。まず 標準試料ガスが質量分析計に流されたとする。2つの異なる同位体のイオン電流  $i_1$   $i_2$  はそれぞれ No. 1 コレクターと No. 2 コレクターで同時に捕集される。酸素16と水素 (H) はイオン電流  $i_1$  に 酸素18と重水素 (D) はイオン電流  $i_2$  に対応する。ただし 試料はそれぞれ  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  であるので 実際に捕集されるイオンの形はもう少し複雑で それについてはあとで触れる。No. 1 コレクターに捕集されたイオン電流は直流増幅器で増幅され その出力電圧がポテンシオメーターの両端に印加される。一方 No. 2 コレクターに捕集されたイオン電流は 高抵抗  $R_2$  を通る。このときポテンシオメーターの分割比  $\beta$  を適当にとれば イオン電流  $i_1$  によるポテンシオメーターの電位と イオン電流  $i_2$  が高抵抗  $R_2$  を通るときの電位をつりあわせることが出来る。つまり No. 2 コレクターの電位はゼロになる。No. 2 コレクターがゼロ電位かどうかを知るには 振動容量電位計を用いる。2つのイオン電流がポテンシオメーターの分割比  $\beta_0$  でつりあっているとき イオン電流の比は

$$\frac{i_2}{i_1} = \beta_0 \frac{R_1}{R_2} \tag{4}$$

で表わされる。

ここで複式試料導入系のバルブを切り替えて 未知試料を質量分析計に導く。両試料の同位体組成が異なっていると イオン電流強度比が異なって 未知試料によって新たに生じた2つのイオン電流が さきのポテンシオメーターの分割比  $\beta_0$  でつりあわなくなる。そこでダイヤルを動かして 新たな分割比  $\beta$  でつりあわせる。式(4)のイオン電流比は 式(3)の同位体比に相当するから 未知試料の標準試料に対する  $\delta$  値は 式(3)と(4)から

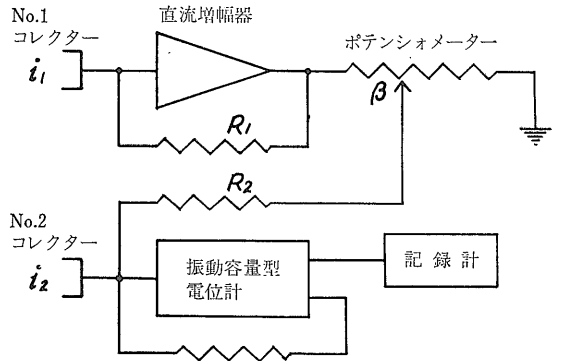


図2 同位体比の測定回路。  $i_1$   $i_2$  は それぞれ質量の異なるイオン電流。  $R_1$   $R_2$  は高抵抗。  $\beta$  はポテンシオメーターの分割比。 イオン電流  $i_1$  は 高抵抗  $R_2$  をへたイオン電流  $i_2$  とポテンシオメーターの分割比  $\beta$  でつりあっている。 振動容量型電位計で測定されたゼロ電位からのずれは 記録計に記録される

$$\delta = \left( \frac{\beta}{\beta_0} - 1 \right) \times 1000 \tag{5}$$

で求められる。すなわち ポテンシオメーターの分割比の比から 直接同位体組成が求まるのである。

実際には ポテンシオメーター上でのつりあいの位置の  $\beta$  を正確に測定することはむずかしい。そこで つりあいに近い位置で 2つの試料の相互の電位のずれ  $\Delta E$  を 振動容量電位計に接続されたレコーダーで読みとる。この読みとりの感度  $S$  をあらかじめパーミル単位で求めておくと  $\delta$  値は

$$\delta = \left( \frac{\beta}{\beta_0} - 1 \right) \times 1000 + \Delta E \times S \tag{6}$$

で求めることが出来る。図3は レコーダーで  $\Delta E$  を測定した例である。

ところで 酸素同位体比の測定の場合 実際にコレクターに捕集されるのは炭酸ガスのイオン電流である。No. 1 コレクターは 酸素16に対応する 質量44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ) と質量45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ) の炭酸ガスのイオン電流を捕集する。また No. 2 コレクターは 酸素18に対応する 質量46 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ ) の炭酸ガスのイオン電流を捕集する。そうすると 酸素17の存在も考慮に入れて 式(4)のイオン電流比は

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+ + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+}{^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ + ^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+ + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+} \tag{7}$$

となる。そこで 式(7)のイオン電流比から式(3)の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比の  $\delta$  値を求めるには 標準試料と未知試料の  $^{13}\text{C}$   $^{17}\text{O}$  含有量の差について補正しなければならない。

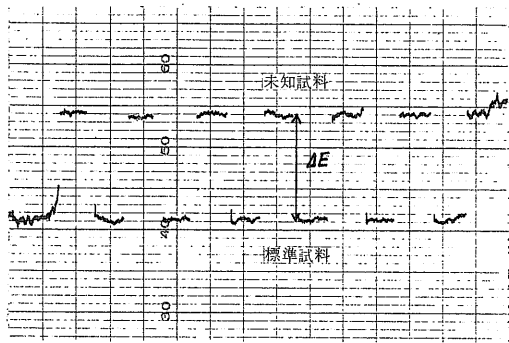


図3 同位体比測定用の質量分析計による 標準試料と未知試料のトレース。ΔE は 式(6)における2つの試料の相互の電位のずれ。この図の ΔE はおよそ2.5パーミルに相当する

この補正は 未知試料の標準試料に対する  $\delta(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})$  の測定値と  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  比が  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比に比例することにもとづいて行なわれる。  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  と  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  は同じ質量を与えるから ごく微量の酸素17の存在度の変動を測定する場合には 炭酸ガスは測定試料として適当でなく その場合は酸素ガスを用いる。

水素同位体比の測定の場合には D と H は それぞれ  $\text{HD}^+$  と  $\text{H}_2^+$  のイオン電流としてコレクターに捕集される。しかしこの場合 質量3のイオン電流には  $\text{HD}^+$  のほかにイオン化室内の反応で生成された  $\text{H}_3^+$  イオンが加わっている。つまり 測定されるイオン電流比は

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{\text{HD}^+ + \text{H}_3^+}{\text{H}_2^+} \quad (8)$$

である。そこで 式(8)のイオン電流比から D/H 比の  $\delta$  値を求めるには  $\text{H}_3^+$  による寄与を補正しなければならない。この  $\text{H}_3^+$  イオンの生成率は 試料の水素ガスの圧力の2乗に比例することが知られている。

最終的に真の  $\delta$  値を得るためには このほかに 複式

試料導入系のバルブを通して生ずる 2つの試料間の混合や 質量分析計内のバックグラウンド となり合う質量のイオン・ビームの裾がコレクターの上で互いに及ぼしあう影響などを補正しなければならない。

図4は 地質調査所で使われている同位体比測定用の質量分析計(日立製作所 RMU-6RS 型)である。この装置では 現在 炭素 酸素 イオウの同位体比が測定されている。地質調査所の質量分析計では 式(6)の  $\Delta E$  は デジタル・ボルトメーターで測定され  $\beta_0$   $\beta$  の測定値とともに電子計算器に入れられて  $\delta$  値が計算される。また 複式試料導入系のスイッチ・バルブは測定回路と連動して 標準試料と未知試料が一定の時間を経て交互に導入されるようになっている。

## 2) 標準試料

$\delta$  値の測定に用いられる標準試料は 実際のところ何でもよい。たとえば 酸素の同位体は試料を炭酸ガスの形で測定するので 市販のボンベに入った炭酸ガスを標準に用いてもよいわけである。しかし 各実験室がまちまちの標準試料を用いたのでは  $\delta$  値の持っている意味がまちまちになって 自分の測定した試料内での変動だけを議論するのであればそれでもよいが 他の実験室のデータと比較する場合には いちいち換算が必要になる。そこで 各実験室に共通の標準試料というものを決めて それを基準にした  $\delta$  値を出した方が何かと便利である。現在では 酸素と水素の同位体の  $\delta$  値には 標準平均海水を基準にとることが 世界を通じて広くおこなわれている。この標準は Standard Mean Ocean Water (標準平均海水)の頭文字をとって SMOW と略称されている。いま ある試料の酸素同位体組成が SMOW スケールで+10パーミルであるとするとき それはその試料の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比が標準平均海水の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比より 10パーミル(1000分の10)だけ大きい つまり  $^{18}\text{O}$  にとんでいる ことを意味する。

ところが 標準平均海水というのは そのような平均化された海水の試料が実際にあるわけではないので話は少しややこしい。海水の同位体比は ごく表層を除いて大へん均一であることが知られている。クレイグはその海水の平均値と アメリカ合衆国標準局(National Bureau of Standard)で

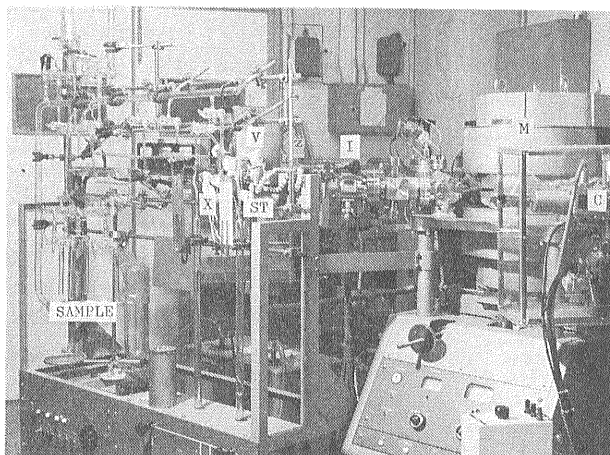


図4 同位体比測定用質量分析計。I:イオン化室 M:電磁石 C:コレクター。図の左側は試料導入系で 電磁バルブ(V)をへて 標準試料(ST)と未知試料(X)が交互に導入される。操作パネルは 図の右外にあって見えない

発行している標準試料 NBS-1 (ポトマク川の水) の同位体比との関係を次のように求めた。

$$D/H(SMOW) \equiv 1.050 D/H(NBS-1) \quad (9a)$$

$$^{18}O/^{16}O(SMOW) \equiv 1.008^{18}O/^{16}O(NBS-1) \quad (9b)$$

この定義で定められた海水の平均値が 標準平均海水 (SMOW) である。したがって いま実験室で用いられている任意の標準試料に対して NBS-1 を測定してやれば 式 (9a) (9b) を用いて その実験室の測定試料に対して SMOW スケールを定めることが出来る。

標準試料としては 他に とくに炭酸塩の炭素 酸素同位体比を報告するために PDB スケールというのが用いられることがある。これは ノース・キャロライナ州のピーディー (Pee Dee) 層から得られた 矢石 (Belemnite) の炭酸塩を基準にしている。PDB は SMOW とは違って実在の試料であるが 消費されつくして現在ではもはや入手困難で NBS-20 (ゾーレンホーフェン産石灰岩) のような補助標準試料が用いられている。

### 3) 同位体比測定用試料の調製

すでに述べたように 質量分析計で酸素や水素の同位体比を測定するためには 試料はすべていったん炭酸ガスか水素ガスの形に変えなければならない。たとえば酸素は 水とか炭酸塩 ケイ酸塩 といったように さまざまな異なった化合物の形で原試料中に含まれている。そこで それらから酸素をとり出すためには さまざまな異なった手法によらなければならない。空気中からの目的元素の混入を避けるために 反応はすべて真空中で行なわせるのはもちろんであるが 化合物から酸素や水素をとり出す際に 同位体比が変化してしまつてはならないので 手続は大へん注意ぶかくやらねばならない。そこで 原試料から 酸素なり水素なりをとり出して 質量分析計に入れるための試料を調製する過程は これらの同位体比測定の仕事の大へん重要な部分になっている。そしてそれは 実験者にとって さまざまな新しい工夫やすぐれた技術を競う場にもなっている。次にいくつかの基本的な化合物について 同位体比測定用試料の調製法について概観してみよう。

#### 3-a) 酸素同位体比測定用試料

水 水の酸素同位体比を測定するには大へん簡便な方法がある。水と炭酸ガスをフラスコ中に封入し これを恒温水槽の中でよく振ると 水と炭酸ガスの酸素原子が交換反応をおこして同位体平衡に達する。このとき炭酸ガスの同位体比は 恒温水槽の温度を一定にしてや

れば 水の同位体比と常に一定のへだたり (25°C でおよそ40パーミル) を持った値になる。この一定のへだたりの大きさを与えるのが同位体分別係数で これについてはのちに触れる。そこで こうして得られた炭酸ガスを質量分析計で測定すれば 水を直接分析しなくても 水の試料相互の同位体比の変化を知ることが出来る。

図5は 地質調査所でこの方法に用いられている装置である。この装置を用いて 温泉水や地下水の同位体比測定用試料を調製している。水と炭酸ガスが同位体平衡に達する時間は 試料の大きさにもよるが およそ8~12時間である。反応後に水と炭酸ガスを分離するのは 水の融点温度と炭酸ガスの昇華温度の差を利用して 寒剤を用いて行なう。炭酸ガスの量に対して水の量が充分大きければ 反応の前後での水の同位体比の変化はわずかであるが この補正は 水と炭酸ガスにおける酸素原子の量比と 水と炭酸ガス間の同位体分別係数 (後出) を用いて容易に行なうことが出来る。この方法は簡便で ひろく一般的に行なわれているが 一回の測定に最低 1 ml の水を必要とするので 試料が微量の場合には用いることが出来ない。

炭酸塩 炭酸塩は 貝殻の同位体比による古海水水の推定や 地熱地域の同位体地質学に重要な役割を演ずる。炭酸塩が酸と反応して炭酸ガスを発生することはよく知られている。そこで 炭酸塩の同位体比測定のためには 炭酸塩をリン酸と反応させ 次の反応で生ずる炭酸ガスについて質量分析を行なう。



この反応では 炭酸塩中の酸素の 2/3 が炭酸ガスとし

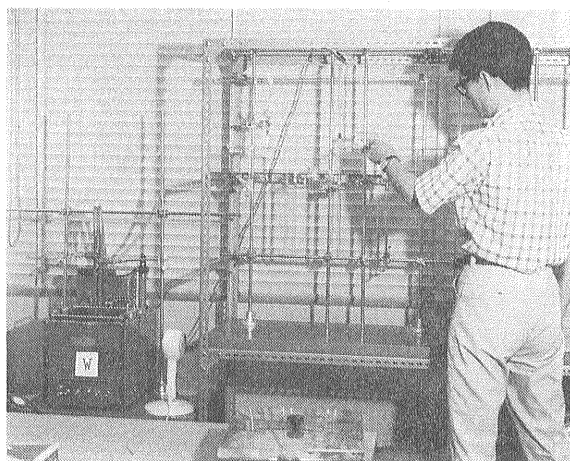


図5 水試料調製装置。水と炭酸ガスを恒温水槽 (W) 中で振とうさせて 同位体交換平衡に達せしめる (写真は地殻熱部 茂野博技官の協力による)

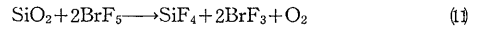
てとり出される。このとき出てくる炭酸ガスとものと炭酸塩の同位体比は同じにはならない。しかし水と炭酸ガスの平衡の場合と同様この場合も反応温度が一定であれば両者の同位体比のへだたりは一定でおよそ10パーミルである。そこで反応を常に一定の温度で行なわせれば炭酸ガスの同位体比をくらべることによって炭酸塩の真の同位体比は知らずとも炭酸塩相互の同位体比の変動を知ることが出来る。炭酸塩の同位体比の報告には炭酸塩の標準試料であるPDBを基準にするのが便利なのはそのためである。

炭酸塩とリン酸を真空中で反応させるにはまず先端がふたまたになった試験管の一方に炭酸塩粉末試料を入れもう一方に100パーセントリン酸を少量入れる。このふたまた試験管の上端には真空コックがついていて試験管を真空に排気したのちこのコックを閉じ試験管を傾けてリン酸を炭酸塩の上に流し込む。この試験管を25°Cの恒温水槽に入れて反応させたのち生じた炭酸ガスを真空装置に導いて精製する。反応に要する時間は試料の粒度にもよるが方解石やアラレ石などの炭酸カルシウムでは数時間ないし1日である。しかしドロマイトや炭酸マンガンでは2~3週間を要し炭酸マグネシウムはリン酸ではほとんど分解しない。また上に述べた炭酸塩の真の同位体比と生ずる炭酸ガスの同位体比の差も炭酸塩の種類によってわずかに違う。

ケイ酸塩 ケイ酸塩は岩石を構成する最も主要な鉱物である。ケイ酸塩はケイ素1つと酸素4つから

なる四面体(SiO<sub>4</sub>)が鎖や網目のようにつながって来ていてこれから酸素をとり出すにはその結合を切らなければならない。研究の初期の頃(1950年代)ケイ酸塩を炭素と高温で反応させて酸素を一酸化炭素(CO)の形でとり出すことが試みられたがよい結果が得られなかった。同じ頃シカゴ大学でベルチとシルヴァーマンが種々のハロゲン化合物(ClF<sub>3</sub> HF F<sub>2</sub>)と反応させることによってケイ酸塩から酸素をその同位体比を変化させることなくとり出すことに成功した。その後カリフォルニア工科大学のエプスタインとテイラーはフッ化水素(HF)とフッ素(F<sub>2</sub>)の混合ガスを試薬とする方法を確立して今日に至っている。一方シカゴ大学のクレイトンとマエダは五フッ化臭素(BrF<sub>5</sub>)がこの反応の試薬としてすぐれていることを見出し今日では彼らの方法が各地の実験室で採用されている。我々の地質調査所でも五フッ化臭素を試薬として岩石 鉱物から酸素同位体比測定用試料を調製している。図6は地質調査所における反応装置の概観である。

ケイ酸塩と五フッ化臭素の反応は次の式で表わされる。



五フッ化臭素は室温で1/2気圧くらいの蒸気圧を持った液体である。そこで試料粉末を反応容器に入れて真空に排気したのち一定容積に拡散させた五フッ化臭素を液体チッ素の温度でこおらせて集めることによ

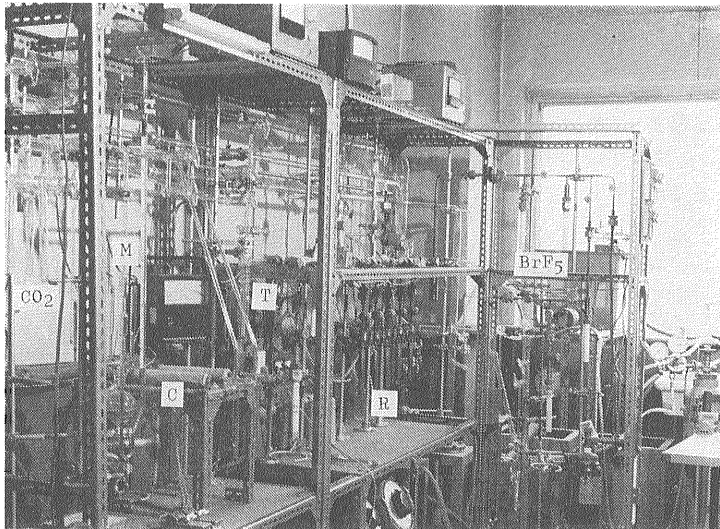


図6  
ケイ酸塩試料調製装置  
BrF<sub>5</sub>:試薬  
R:反応容器  
T:トラップ  
C:カーボン反応炉  
M:マノメーター(試料ガス測系)  
試料は最終的に炭酸ガスに変換される

って 一定量の試薬を反応容器に入れることが出来る。試薬を入れたのちに反応容器のバルブを閉めて電気炉で温度を上げて反応を行なわせる。大部分の鉱物は 反応温度500°~600°C 反応時間数時間から12時間で分解することが出来るが カンラン石やザクロ石といった鉱物は分解がむずかしく 反応温度を上げたり 反応時間を長くしたりしなければならない。

五フッ化臭素は反応性が強く ガラスを腐蝕するのはもちろんであるが 高温では 金属をも腐蝕する。しかし ニッケルのフッ化物は 一たん出来ると安定で 表面にフッ化ニッケルの保護膜をつくって反応がそれ以上進行しない。そこで ケイ酸塩を分解する反応容器にはニッケルを用いている。またフッ化物は吸湿性が強く 反応容器の内壁面に形成された金属フッ化物は 空気中の水蒸気をとり込んで試料汚染の原因となる。そこで 試料を反応容器に入れる操作は ドライボックスの乾燥雰囲気中で行なう。

反応終了後 反応容器のバルブを開けると 式(1)からわかるように 試料の酸素ガスと反応で出来たフッ化物ガスの混合気体が出てくる。そこで これを液体チッ素で冷却されたトラップに導き フッ化物を捕集する。酸素は 液体チッ素の温度ではつかまらないので このトラップを経た気体は精製されて酸素だけとなる。この酸素を さらに 赤熱したカーボンを持つ反応炉に通して 次の反応で炭酸ガスとする。

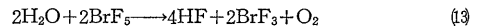


この炭酸ガスについて質量分析を行なう。ケイ酸塩から同位体比測定用試料の炭酸ガスをつくる反応では 前の2つの例とは異なって 原試料のケイ酸塩の酸素の全部が最終的に炭酸ガスに変換される。反応が不十分で酸素の一部がとり残されると 炭酸ガスの同位体比が原試料の同位体比と異なる原因となるので 注意を要する。

酸化物についても ケイ酸塩と同様の反応で酸素をとり出すことが出来る。磁鉄鉱や赤鉄鉱は 反応温度をやや高くすることによって100パーセント分解できるが 尖晶石の分解はむずかしい。

水の酸素同位体比を測定するには 炭酸ガスとの同位体交換平衡法によるのが一般的であることを前に述べたが 水の真の同位体比を直接測定したり 微量の水を分析するためには ケイ酸塩の場合と同様 五フッ化臭素

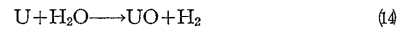
との反応が用いられる。



水は 五フッ化臭素と室温でもはげしく反応するが 反応の中間生成物をすべて分解して酸素とするためには 250°C以上で反応を行なわせる必要がある。出てきた酸素は ケイ酸塩の場合と同様に式(2)の反応で炭酸ガスに変換される。

### 3-b) 水素同位体比測定用試料

水 真空中で水蒸気は加熱した金属によって還元されて水素ガスを遊離する。水の水素同位体比の測定はこのようにして得られる水素ガスについて行なわれる。この還元反応には金属ウランが用いられるのが一般的である。



真空装置の一端から水試料を入れ これを750°Cに加熱した金属ウランを通して徐々に拡散させると水素ガスが得られる。水素ガスは テプラー・ポンプを用いて回収される。

含水鉱物 含水鉱物中に水酸基(OH)の形で含まれている水素の同位体比を測定するには 高周波炉を用いて試料を真空中で1400°~1500°Cに加熱し 脱水して水の前項と同様の手続でウラン炉に導入し 水素ガスに変換する。含水鉱物を加熱すると 水の一部が鉱物中の2価の鉄により還元されて水素となる。この水素は高周波炉中で放電をおこして同位体比を変化させる原因となる。そこでこの水素をすばやくとり除くため 酸化銅(CuO)と反応させて水としたのちあらためてウラン炉で還元する。

これで我々は 種々の物質の酸素と水素の同位体比を正確に測る方法を手に入れたわけである。たとえば 硫酸塩やリン酸塩のように 同位体比測定用試料のつくり方について ここで扱わなかった物質もある。それらについて興味のある方は別の実験書を見ていただくことにして 次の章では 天然の種々の物質がどのような同位体比を持っているか また それらはなぜ変化するかを見てみよう。(つづく)