

酸素と水素の同位体地質学 (その2)

松久幸敬 (鉱床部)

4. 酸素・水素同位体組成はどのように変化するか

前章では同位体組成の測定法についてやや詳しく述べてきた。それでは天然における同位体組成は物質によってどのように変化するのであろうか。図7に地質学的に代表的ないくつかの物質についてその酸素・水素同位体組成の範囲を模式的に示した。同位体組成は式(3)で定義されたδ値で表わされ標準試料は標準平均海水(SMOW)である。したがってこのスケールでいえば海水は0パーミルである。

図7からあきらかなように岩石は海水にくらべて酸素18にとんでいる(プラスのδ値を持っている)。一方雨水や地表水 地下水は海水にくらべて酸素18に乏しい(マイナスのδ値を持っている)。このことはあとで岩石と水の反応を考える際に重要な基礎知識となる。図7をさらに詳しくみると同じ岩石でも火山岩 花崗岩 堆積岩の順に酸素18にとんでいる。海底に堆積する石灰岩やチャートは最も酸素18にとんだ岩石でチャートでは火山岩との差は30パーミルに達する。

淡水(雨水・地表水・地下水)の酸素同位体比は地球上の場所によって異なり高緯度地方ほどまた高所ほど酸素18に乏しい。雪や氷は雨水よりも酸素18に乏しく南極の氷のδ¹⁸O値は-50パーミルに達する。表2(282号参照)で海水の同位体組成と比較した大気中の酸素はこのスケールでは+23パーミルくらいにくる。

水素の同位体についてみると岩石(含水鉱物)も淡水も海水にくらべて重水素に乏しくマイナスのδD値を持っている。高緯度地方の雪や氷は酸素と同様水素においても中緯度地方の雨水にくらべて質量の大きい同位体に乏しい。

それでは一体このような同位体組成の変化はなぜ生じるのであろうか。それを次にみてみたい。

5. 同位体組成はなぜ変化するか

1) 同位体効果

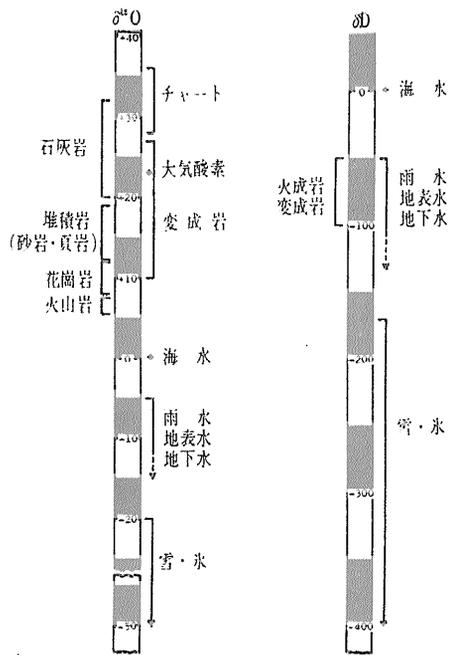
第2章(282号参照)ですでに述べたように酸素や水素(DとH)の同位体は安定同位体だから図7にみ

られる天然での同位体組成の変動はいうまでもなく放射壊変によるものではない。水が蒸発したり 鉱物が沈殿したりするときに同位体の質量の差によってわずかに粒子の速度が違ったり 化学結合のしやすさが違ったりするために同位体組成の変動が生じる。このように種々の物理的過程や化学的過程において同位体の質量の差が及ぼす効果を同位体効果と呼んでいる。図7にみられる天然での同位体組成の変動はひとこと言えばこの同位体効果の結果なのである。

気体の拡散についてみてみよう。いま気体粒子が四方八方に自由に飛びまわっているとするとその粒子の平均の速度vは

$$v^2 = \frac{3kT}{m} \tag{15}$$

で与えられる。kは定数(ボルツマン定数) Tは絶対温度そしてmは粒子の質量である。したがって



a. 酸素同位体比 b. 水素同位体比
図7 天然における酸素と水素の同位体比の変動

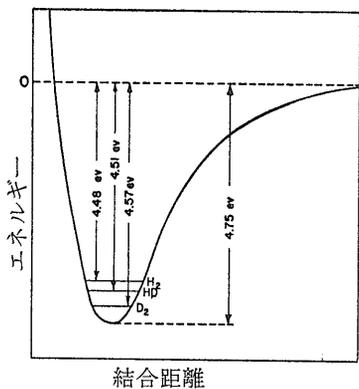


図8
水素分子のポテンシャル・エネルギー曲線。同位体によるゼロ点エネルギーの差を模式的に示す。(1 eV=1.6×10⁻¹² erg または 3.824×10⁻²⁰ cal.)

状態で ゼロ点エネルギーと呼ばれる。

一方 振動数 ν は フックの法則によって 結合している原子の質量と次のような関係を持っている。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{19}$$

ここで k は力の定数 μ は換算質量と呼ばれるもので 結合している2つの原子A Bの質量を それぞれ m_A m_B とすると

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \tag{20}$$

である。同位体を入れ換えた場合 式(19)の力の定数 k は変わらないが 換算質量は変わる。いま 原子Aを質量数の大きい同位体 A' で置きかえたとすると 式(20)から容易にわかるように そのときの換算質量 μ' は μ より大きい。 $\mu' > \mu$ であれば 式(19)から $\nu' < \nu$ となる。つまり同位体 A' を含む結合の振動数は Aを含む結合の振動数より小さい。そうすると 式(18)から $E' < E$ となって 質量の大きい同位体 A' のゼロ点エネルギーは 質量の小さい同位体のゼロ点エネルギーより小さい ということになる。その様子を 水素分子を例にして 図8のポテンシャル・エネルギー曲線に示した。H₂とHDのゼロ点エネルギーの差は0.03eV また H₂とD₂のその差は0.09eVである。以上のことは質量の小さい同位体を含む結合は 質量の大きい同位体を含む結合にくらべて容易にこわれやすい ということの意味している。したがって 化学反応では 一般的にいって 質量の小さい同位体を持った分子は 質量の大きい同位体を持った分子よりもわずかに反応しやすい。

2) 同位体交換平衡

前節で 同位体の持っている質量の差が 物理的な また化学的な過程で同位体効果を起こすことがわかった。このような 同位体効果によって生じる同位体比の変動を 同位体分別と呼んでいる。

いま 共通の元素を持つ2つの相が共存している状態を考えてみよう。2つの相の間では 同位体は自由に往き来しているが 温度が一定であれば 両相の同位体存在比は ある一定の値でつりあう。これが同位体交換平衡である。2つの相が同位体交換平衡にあるときに生ずる同位体分別を とくに平衡分別という。炭酸ガスと水の間と同位体交換平衡を利用して水の酸素同位体比を測定することは 第4章で述べた。そこで次に 炭酸ガスと水を例として 同位体交換平衡について解説

粒子の速度はその質量に反比例する。つまり 質量の異なる2つの同位体からなる気体があると 質量の小さい同位体は 質量の大きい同位体より大きい速度で拡散していく。その結果 拡散の前と後では気体の同位体組成が変化する。いま 質量 m_1 m_2 を持った2つの同位体の粒子の平均速度を それぞれ v_1 v_2 とするとその速度の比は 式(16)から

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \tag{16}$$

で それは温度に依存しない。たとえば 酸素同位体の異なる水分子 H₂¹⁶O H₂¹⁸O の拡散速度の比は 式(16)で計算すると 1.054 である。この原理を応用して 気体分子の同位体を分離することが出来る。

次に 化学的な過程での同位体効果は 結合エネルギーに対する原子の質量の効果として考えることが出来る。同位体を入れかえただけでは 原子核の電荷や電子の分布状態は変わらない。そこで結合のポテンシャル・エネルギー曲線の形は変わらない(図8)。いま 簡単な例で2原子分子の場合を考えてみよう。結合の振動エネルギー E は次の式で与えられる。

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \tag{17}$$

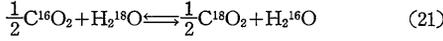
ここで n は0 1 2 3 ……の整数で 種々のエネルギー準位を示す。 h はプランク定数といわれるもので ν は粒子が一秒間に振動する振動数である。温度が低ければ 大部分の分子は励起されずに基準の振動状態にある。つまり $n=0$ で 式(17)は

$$E = \frac{1}{2} h\nu \tag{18}$$

となる。これが 分子の持っている最低のエネルギー

しょう。

炭酸ガスと水の間の酸素同位体交換平衡は 次の式で表わされる。この式は酸素1原子あたりの交換反応式として表わされている。



式(21)の平衡定数 K は

$$K = \left\{ \frac{[C^{18}O_2]}{[C^{16}O_2]} \right\}^{1/2} / \frac{[H_2^{18}O]}{[H_2^{16}O]} \quad (22)$$

である。ここで [] は各分子の濃度を表わす。

一方 2相間の同位体比の比を 同位体分別係数 または 同位体分離定数 と呼んで 記号 α で表わす。

炭酸ガスと水の間の酸素同位体分別係数は

$$\alpha = \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{CO_2} / \left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{H_2O} \quad (23)$$

である。平衡分別の場合は これは結局酸素1原子あたりの同位体交換反応の平衡定数に相当するから 式(22)に関しては

$$K = \alpha \quad (24)$$

である。交換反応式(21)の表わし方によっては K と α は必ずしも等しくならないことに注意する必要がある。

さて 平衡定数は その反応にあずかる分子の分配関数の比として表わされるから 式(22)は

$$K = \left(\frac{Q_2'}{Q_1'} \right)^{1/2} / \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_{H_2O} \quad (25)$$

と書ける。 Q_1' Q_2' は それぞれ 酸素16と酸素18を含む分子の分配関数で 分子の安定度を表わしている。分子の持つエネルギーを E で表わせば

$$Q' = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (26)$$

である。ここで k はボルツマン定数 T は絶対温度で E_i の i はエネルギーのさまざまな状態を表わし Q' はその総和の関数である。そこで 同位体を含む各分子について式(26)が計算されれば さらに式(25)を用いて同位体交換反応の平衡定数 または同位体分別係数を求めることが出来る。次に分配関数の計算を試みてみよう。

前節では 簡単にするために 分子の持つエネルギーを結合の振動エネルギーにのみ限定して考えた。しかし 実際には分子にはそのほかに回転や移動のエネルギー

一があつて 分子全体の分配関数は それぞれの分配関数の積である。また 前節ではモデルは2原子分子であつたので 振動の様式は1種類であつたが H_2O や CO_2 の3原子分子では3種類の振動の様式があり ケイ酸塩のような結晶になると 結晶の格子振動が加わつて振動の様式はさらに複雑になる。前節では 振動は基準の状態にあると仮定したが 温度が上がると励起されて さまざまなエネルギー準位をとるようになる。このように考えてくると 式(26)の分配関数の計算は大へん複雑のようにみえる。しかしさいわいなことに 同位体交換反応では 同位体の置きかえによつて変化を生じない量がいくつかあるので 分配関数の比をとると それは次のような比較的簡単な式で表わされる。

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_i \frac{u_{2i}}{u_{1i}} \frac{\exp(-u_{2i}/2)}{1-\exp(-u_{2i})} \frac{1-\exp(-u_{1i})}{\exp(-u_{1i}/2)} \quad (27)$$

ただし 式(27)は真の分配関数の比ではなく

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2'}{Q_1'} \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2} \quad (28)$$

で式(27)の分配関数の比に結びつけられる。 m_1 m_2 はそれぞれ軽い同位体 重い同位体の質量だが 同位体交換反応では 平衡式の左右で質量が同じなので 結局この項は消えてしまう。式(27)のうち σ_1 σ_2 はそれぞれ 軽い同位体 重い同位体を含む分子の対称数で 分子の中で 同位体交換を行なう原子が1つするとき または それが複数であっても 分子内でそれらが占める位置が互いに区別できないときは 対称数の比 σ_1/σ_2 は1である。次に u_1 u_2 はそれぞれ 軽い同位体 重い同位体の振動数を含む項で

$$u_i = \frac{h\nu_i}{kT} \quad (29)$$

である。ここで h はプランク定数 k はボルツマン定数 ν は1秒あたりの結合の振動数 T は絶対温度である。また i は i 番目の様式の振動をあらわす。

温度が充分高いと 分配関数の比を与える式(27)は さらに簡単な式で近似されて

$$\ln \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{1}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \sum_i d(\nu_i^2) \quad (30)$$

となる。結局 分配関数の比は 化合物における同位体の結合の振動数と温度の関数として表わされる。同位体を含む化合物は 化合物ごとに結合の様式が異なっている。結合の様式が異なると振動エネルギー(振動数)が異なり 異なった分配関数比を与える。その結

表3 炭酸ガスと水の振動スペクトルと それにもとづいて計算された分配関数比と酸素同位体平衡分別係数

振動スペクトル*

	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (cm^{-1})	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (cm^{-1})	H_2^{16}O (cm^{-1})	H_2^{18}O (cm^{-1})
ω_1	1354.91	1277.25	3835.37	3827.59
ω_2	673.00	662.70	1647.59	1640.62
ω_3	2396.49	2359.81	3938.74	3922.69

分配関数比**

酸素同位体
平衡分別係数

温度 (°K)	$(\frac{Q_2}{Q_1})^{1/2}_{\text{CO}_2}$	$(\frac{Q_2}{Q_1})_{\text{H}_2\text{O}}$	α
273.15	1.13531	1.07334	1.05774
298.15	1.11912	1.06607	1.04976
400	1.07642	1.04614	1.02894

* 振動スペクトルは 長さ1 cm あたりの波数 ω で表わしてあり $\nu = c\omega$ である。ただし c は光の速度。 $\omega_1 \omega_2 \omega_3$ は それぞれ3つの振動様式に対応している。炭酸ガスでは ω_2 は二重に縮重している。

** $Q_1 Q_2$ は それぞれ 酸素16 酸素18を含む分子の分配関数。ただし この計算には非調和項は含まれていない。

果 共存する2相間に同位体平衡分別が生じるのである。共存する2相A Bの間の同位体平衡分別係数 α_{A-B} はその自然対数をとると 式(24)と(26)から

$$\ln \alpha_{A-B} = \ln \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_A - \ln \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)_B \\ = -\frac{1}{24} \left(\frac{h}{kT} \right)^2 \left\{ \sum_i \Delta(\nu_i^2)_A - \sum_i \Delta(\nu_i^2)_B \right\} \quad (31)$$

で与えられる。

ある化合物の持つ結合の振動数は 振動スペクトルの解析によって知ることが出来る。表3に 炭酸ガスと水(水蒸気)の振動スペクトルのデータと それにもとづいて計算された分配関数の比 Q_2/Q_1 を示す。計算には式(24)が使われている。また同時に 分配関数の比から求められる炭酸ガスと水の間の酸素同位体平衡分別係数も示した。この表からあきらかなように 炭酸ガスと水が同位体交換平衡にあるとき 酸素18は炭酸ガスの方に濃集する。また その濃集の程度は温度の関数で高温ほど 酸素18の炭酸ガスへの濃集の程度が小さくなって 両相の同位体比が近づいてくる。

以上のことから 共存する化合物の間に同位体交換平衡がなりたっていれば その分別係数を実測することによって同位体平衡温度をみつめることが出来る。同位体交換反応では 反応の前後での容積の変化は無視できるほどに小さいので 分別係数に対する圧力の影響は無視できる。分別係数の温度依存性は 上に述べた炭酸ガスと水の例のように 構造の簡単な化合物の場合は

その振動スペクトルのデータから計算することが出来る。しかし 振動スペクトルのデータの精度は必ずしも充分でなく また 構造の複雑な化合物では 振動の様式も複雑になる。そのような場合には 同位体分別係数の温度依存性は 実験室で温度を制御した同位体交換反応を行なわせることによって求められる。

3) 鉱物の同位体分別

鉱物は その結晶構造の違いによって種々の振動エネルギーを持っている。その差が鉱物間の同位体平衡分別を生みだす。次に 鉱物の同位体分別の様子を 実験室での同位体交換反応の結果にもとづいてみよう。

酸素や水素の同位体交換反応を 固体の鉱物同志の間で行なわせるのはむずかしい。そこで実験室では 水や 酸素や炭酸ガスを相手に同位体交換反応を行なわせて その結果を組み合わせることで鉱物相互の分別係数を求めるのが一般的である。とくに 水を相手とした同位体交換反応は 水熱反応容器を使って 圧力をかけたり 比較的ひろい温度範囲で実験を行なうことが出来るうえあとで述べるように 実際の地質現象における岩石と熱水の間の同位体交換反応を理解するうえでも 大へん有用な実験である。

図9に いくつかの鉱物について 水との間の酸素同位体分別係数の温度による変化を示した。また 図10は 水素同位体分別係数についての同様のプロットである。このような同位体分別係数の温度依存性を示すグラフを 同位体分別曲線と呼んでいる。図の横軸は

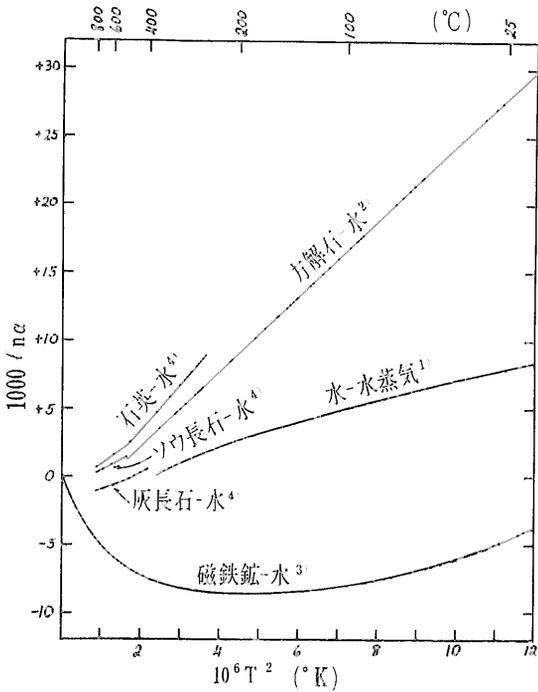


図9 鉱物と水との間の酸素同位体平衡分別係数の温度依存性. 文献 : (1) BOTTINGA and CRAIG, 1968; (2) O'NEIL, CLAYTON and MAYEDA, 1969; (3) BECKER and CLAYTON, 1976; (4) MATSUHISA, GOLDSMITH and CLAYTON, 1976.

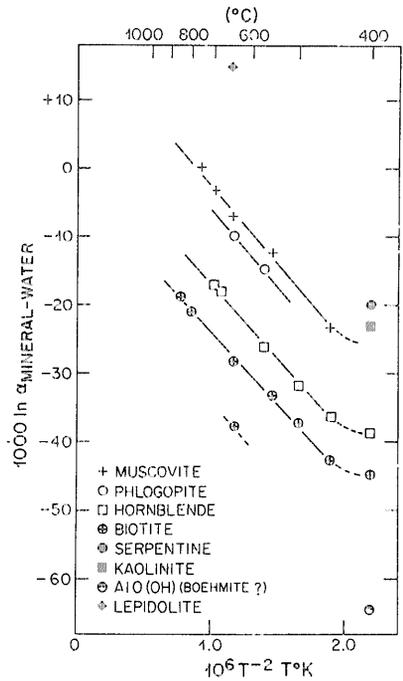


図10 鉱物と水との間の水素同位体平衡分別係数の温度依存性 (SUZUOKI and EPSTEIN, 1976)

絶対温度の逆数の2乗がとってある。したがって横軸のうえで右へ行くほど低温になる。またこの目盛では温度のひくい側が拡大される。図の上側のセ氏による目盛を参照されたい。図のたて軸は同位体分別係数の自然対数の1000倍 $1000 \ln \alpha$ を目盛りとしている。式(3)に示されるように高温では一般に $1000 \ln \alpha$ は温度の逆数の2乗に比例する。また温度が無大のときつまり $T^{-2} \rightarrow 0$ のときすべての同位体分別曲線は1に収れんする。ただし水蒸気と水との間の酸素同位体分別はこれとはちよつと異なっている。つまり水は臨界温度 374°C より高温では1相になるので同位体分別係数はこの臨界温度で1になる。これより低温では酸素18は液相に濃集する。

いま鉱物A 鉱物Bと水との間の同位体分別係数をそれぞれ α_{A-W} α_{B-W} とすると 鉱物Aと鉱物Bの間の同位体分別係数 α_{A-B} は

$$1000 \ln \alpha_{A-B} = 1000(\ln \alpha_{A-W} - \ln \alpha_{B-W}) \quad (32)$$

であるから 鉱物Aと鉱物Bの間の同位体分別係数は図のうえでそれぞれの鉱物の分別曲線の差として求め

られる。

ここで同位体分別係数 α と式(3) (282号参照) で定義された同位体組成を表わす δ 値との関係を述べておこう。いま 鉱物Aの同位体比を R_A 任意の標準試料の同位体比を R_{St} とすると 鉱物Aの δ 値 (δ_A) は式(3)の定義によって

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \times 1000 \quad (33)$$

である。一方 鉱物Aと標準試料との間の同位体分別係数 α_{A-St} は式(3)によって $\alpha_{A-St} = R_A/R_{St}$ であるから式(33)は

$$\delta_A = (\alpha_{A-St} - 1) \times 1000 \quad (34)$$

と書ける。したがって

$$\alpha_{A-St} = 1 + \frac{\delta_A}{1000} \quad (35 a)$$

鉱物Bについても同様にして

$$\alpha_{B-St} = 1 + \frac{\delta_B}{1000} \quad (35 b)$$

ところで 分別係数 α が 1 に近い数で $\alpha = 1.00X$ であるとする と $1000 \ln \alpha \cong X$ であるから δ 値が小さくて $\delta < 10$ であれば 式(35a)(35b)は

$$1000 \ln \alpha_{A-Si} \cong \delta_A \quad (36a)$$

$$1000 \ln \alpha_{B-Si} \cong \delta_B \quad (36b)$$

のように近似される。また 鉱物Aと鉱物Bの間の同位体分別係数 α_{A-B} は

$$1000 \ln \alpha_{A-B} = 1000(\ln \alpha_{A-Si} - \ln \alpha_{B-Si}) \cong \delta_A - \delta_B \quad (37)$$

したがって δ 値が小さい場合は 測定された δ 値の差が 2 つの試料間の同位体分別係数を与える。

次に 図9をみながら鉱物の酸素同位体平衡分別について 要点をまとめてみよう。ケイ酸塩鉱物や方解石と水との間の分別係数は $500^\circ \sim 800^\circ C$ 付近では 1 に大へん近く それ以下の温度では 酸素18は鉱物に濃集する。分別係数は温度がさがるほど大きくなり 常温付近では方解石は共存する水にくらべて30パーミル近く酸素18を濃集する。一方 磁鉄鉱と水との間の同位体平衡分別はケイ酸塩や方解石とは異なっている。すなわち 大部分の温度範囲で分別係数は 1 より小さく 酸素18が水に濃集する。分別曲線は $200^\circ C$ 付近に極値を持ち $200^\circ C$ より高温では 温度の上昇にしたがって分別係数は 1 に近づき $200^\circ C$ より低温では 逆に 温度の下降にしたがって分別係数は 1 に近づく。

すでに述べたように 鉱物相互の同位体分別係数は 図9のそれぞれの鉱物の分別曲線の差として求まる。したがって 図9で上側に分別曲線を持つ鉱物ほど 相対的に酸素18にとむことになる。たとえば $600^\circ C$ で石英は灰長石にくらべて約2パーミル酸素18にとんでいる。また 同じ温度で 石英は磁鉄鉱にくらべて約7.5パーミル酸素18にとんでいる。この図にのせてある鉱物のほかに アルカリ長石と白雲母についての実験結果が得られているが それらの分別曲線は 図9の石英と灰長石の間にくる。

実験室で分別曲線の求められていない鉱物でも 天然の試料の中で 相対的な同位体分別の大きさがわかっている鉱物はたくさんある。その結果から 主な造岩鉱物を酸素18の相対的濃集度の順にならべると 次のようになる： 石英—アルカリ長石—方解石—白雲母—灰長石—黒雲母(角閃石)—輝石—カンラン石—磁鉄鉱。これらはちょうど ケイ酸塩の結晶構造における結合の重合度が低下する順にならんでいて 結晶構造の中で酸

素に対する結合力が増すほど酸素18が濃集することを意味している。結合の重合度のほかに ケイ酸塩四面体のケイ素がアルミニウムで置きかえられることも 酸素に対する結合力を弱めて 酸素18の濃集度をさげる働きをする。そのような例は 斜長石や雲母にみられる。ここに示した酸素18の相対的濃集度は 各鉱物が平衡に共存する場合になりたつので起源が異なれば同じ鉱物でも異なった同位体比を持っている。

図9で 石英と方解石の分別曲線の差は 温度が下がるとともに大きくなっている。つまり これらの鉱物相互の間の分別係数は温度の低下とともに大きくなる。いま 異なる場所で形成された2組の石英と方解石があるとする。一方の組で測定された石英と方解石の同位体比の差が 他方の組のそれより大きいとすると それは 前者の同位体平衡温度が後者より低かったことを意味する。表4は さまざまな産地の石英と方解石について求められた 酸素同位体平衡温度の例である。

次に 含水鉱物と水の水素同位体分別を見てみよう(図10)。含水鉱物には水酸基(OH)の形で水素が含まれていて その水素と水の水素が同位体交換反応を行なう。図10からあきらかなように $800^\circ C$ 以下では 大部分の鉱物に関して 重水素は水の方に濃集する。またその濃集の程度は 温度の低下とともに大きくなる。鉱物相互では 重水素は 黒雲母にくらべて角閃石に また 角閃石にくらべて白雲母に濃集する。鈴置とエプスタインの研究によれば 含水鉱物における重水素の濃集の程度は 鉱物中の6配位の陽イオン (Al・Mg・Feなど)の組成に依存している。図10からわかるように 各鉱物と水との間の同位体分別曲線はほとんど平行である。そこで 酸素とは違って水素の場合は 鉱物相互の間の同位体分別には温度依存性がない。

4) 自然界における同位体分別

さて ここまで来て われわれが図7でみた自然界における同位体比の変動が 自然界におけるさまざまな過程で生ずる同位体分別の結果であることが 推測していただけたと思う。次に 自然界における同位体分別のありさまをみてみよう。

図11は 自然界における酸素同位体分別のありさまを模式的に示したものである。細い矢印は 共存する物質の間での同位体交換反応を また 太い白ぬきの矢印は 物質そのものの往き来を示している。

海の中では 貝殻が炭酸カルシウムを固定しながら生長している。この炭酸カルシウムと海水の間には 酸素同位体交換反応が起きている。このとき もし

表4 さまざまな産状の石英—方解石の酸素同位体平衡温度

試料 (産地)	文献*	$\delta^{18}\text{O}$ (パーミル)		温度 ($^{\circ}\text{C}$)**
		石英	方解石	
1. ドロマイト中の晶洞の結晶 (Herkimer Co., N. Y.)	(1)	23.8	18.5	60
2. 熱水脈中の粗粒結晶 (Hot Spring, Arkansas)	(1)	18.6	15.2	144
3. ベグマタイト (Crestmore, California)	(1)	11.2	8.6	203
4. 灰重石鉱石中の結晶 (Hermosillo, Sonora, Mexico)	(1)	11.9	10.0	287
5. 変成大理石 (Adirondack Mt., N. Y.)	(1)	26.0	23.2	189
6. 層状鉄鉱床 (Republic, Michigan)	(1)	10.4	7.6	185
7. 接触変成大理石 (Marble, Colorado)	(2)	22.7	21.1	342
8. 十字石帯の大理石 (Dutchess Co., N. Y.)	(3)	22.3	20.3	275

* 鉱物の同位体組成は以下の文献によった。文献： (1) CLAYTON and EPSTEIN, 1958; (2) ENGEL, CLAYTON and EPSTEIN, 1958; (3) GARLICK and EPSTEIN, 1967.

** 酸素同位体温度は 図9の実験データにもとづいて計算された。

海水の同位体比が一定であれば 貝殻の炭酸カルシウムの同位体比は温度のみの関数である。そこで 貝殻の炭酸カルシウムの酸素同位体比を測ることによって その貝殻の出来たときの海水の温度を知ることが出来る。これが ユーリーと彼のグループによって提唱された同位体比にもとづく古海水温の推定法の原理である。彼らは 貝殻の生長線に平行に試料をけずりとして同位体比を測定し 貝殻の生長にともなう海水温の季節変化を見いだした (図12)。図9の分別曲線から読みとれるように 常温付近では 炭酸塩は 共存する水にくらべて30パーミルも酸素18を濃集する。したがって 海で沈澱した石灰岩は 海水にくらべて $\delta^{18}\text{O}$ 値が著しく高いのである (図7参照)。

図11の貝殻のかたわらでは 海底に堆積岩が形成されている。堆積岩は 陸地から運ばれたさまざまな岩石の碎屑物のほかに 海底で新たに形成された粘土鉱物を

含んでいる。粘土鉱物の酸素同位体分別曲線 (図9には示されていない) は 長石の分別曲線のほぼ延長上にあつて 方解石のそれに近い。そこで 海底の温度では 粘土鉱物は 炭酸塩と同様に 海水にくらべて著しく酸素18を濃集する。サーヴィンとエプスタインの研究によれば 海底の表面に積っているほとんど粘土からなる堆積物は 海水にくらべておよそ26パーミル酸素18を濃集している。堆積岩の全体としての同位体比は 含まれる粘土鉱物や 供給源を異にするさまざまな鉱物の量比によって変化する。図7で 堆積岩が広い範囲の同位体組成を示すのは そのことの反映である。

一方 地球深部では 温度がその岩石の融点を越えると 岩石が融けてマグマとなり 上昇して地表に噴き出したり 地下のある深さで固結して新たな岩石となる。つまり火成作用が起こる。地球深部の いわゆる上部

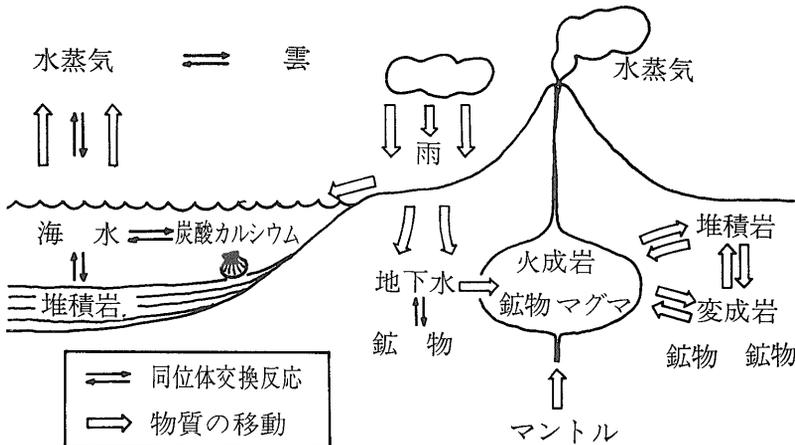


図11 天然における酸素同位体分別のおこる過程

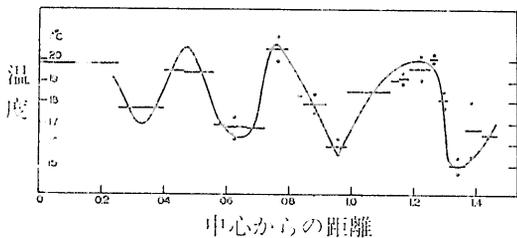


図12 ジュラ紀の矢石の断面にみられる古海水温変化 (UREY, LOWENSTAM, EPSTEIN and McKINNEY, 1951)

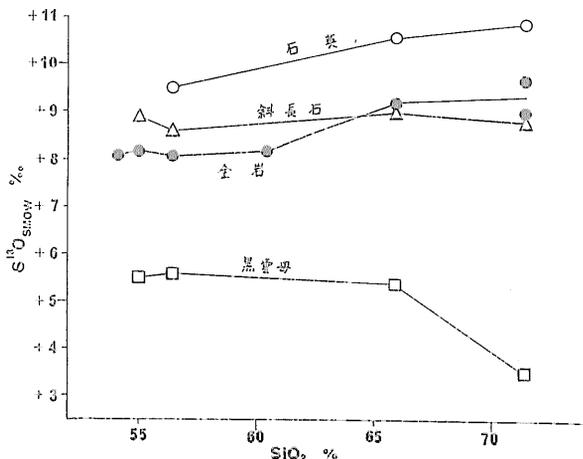


図14

茨木花崗岩体(大阪府)にみられる全岩と構成鉱物の酸素同位体比 (MATSUHISA, TAINOSHO and MATSUBAYA, 1973)

マントルに由来するマグマが直接地表に噴き出したと考えられる玄武岩は 世界各地で大へん均一な酸素同位体比を持っていて その $\delta^{18}O$ 値は 海水に対して $+5.7 \pm 0.2$ パーミルである。しかし そのようなマグマが温度が下がって鉱物を晶出しはじめると 晶出する鉱物とマグマの間に同位体分別が生じる。このとき マグマの方がケイ酸 (SiO_2) にとんでいて 晶出する鉱物にくらべてマグマの方にわずかに酸素18が濃集する。また 晶出した鉱物がマグマにくらべて比重が大きくてマグマの溜りの中で次々と底の方に沈んでいくとすると残ったマグマは ケイ酸にとんでいくとともに 酸素18にとんでいく。八丈島の火山岩にみられる酸素18濃度とケイ酸濃度の正の相関は このような過程で生じたと考えられる(図13)。また 深成岩の貫入岩体では 末期の岩ほど岩石全体が酸素18にとんでくると同時に 鉱物相互の同位体分別が大きくなって 晶出温度の低下を示唆している(図14)。

火成岩には 上部マントルに由来するマグマのほかにも地殻の岩石が融けてできたと考えられているものや 少なくとも地殻の岩石が少量混じって出来たと考えられているものがある。すでにみたように 堆積岩は 火成岩に比べて酸素18にとんでいる。そこで そのような堆積岩が直接融けたり 火成岩のマグマに混じったりあるいは堆積岩中に貫入してきたマグマと同位体交換反応をおこせば 火成岩マグマの同位体比がもとの値とは異なったものになるであろう。図7をみると 花崗岩は他の火成岩よりやや酸素18にとんでいる。また 同位体比の範囲も他の火成岩より広い。花崗岩のあるものには 上に述べたような 堆積岩の同位体比の影響を受けたものがあるようである(図15)。

変成岩は もともとは火成岩であったり堆積岩であったりしたものが 温度や圧力の上昇によって構成鉱物が再結晶して出来た岩石である。図7で 変成岩の酸素同位体比が火成岩と堆積岩にまたがった範囲に分布するのは 源岩のさまざまな同位体比を反映している。変成作用の温度が上がると 鉱物相互の同位体分別が小さくなると同時に ある地域に混在している起源の異なる変成岩の同位体比が平均化されていく現象が見られる(図16)。

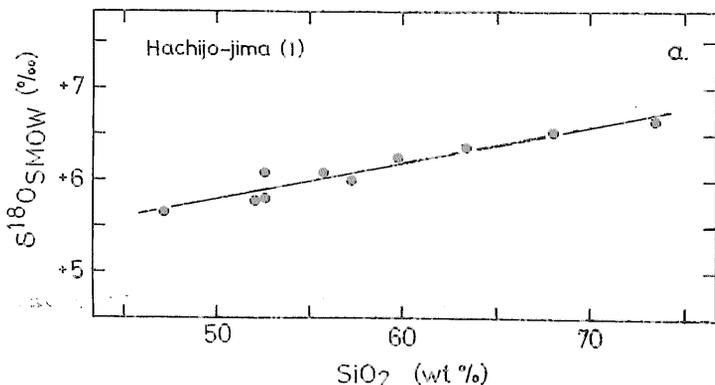


図13 八丈島の火山岩にみられる酸素同位体比の変化 (MATSUHISA, 1975)

ところで 図9によれば 火成作用の起こる温度では ケイ酸塩と水の酸素同位体比はほとんど等しくなる。海水が もともとは火成作用による地球内部からの脱水作用でつくられたものだとすれば 海水の酸素同位体比は もともとは火成岩のそれとほとんど同

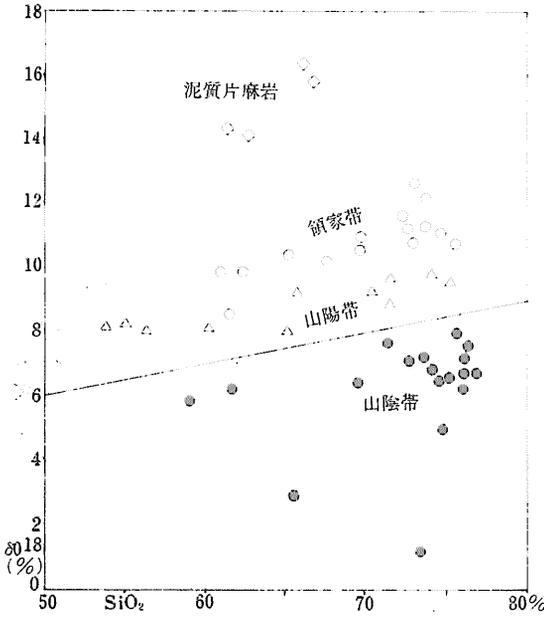
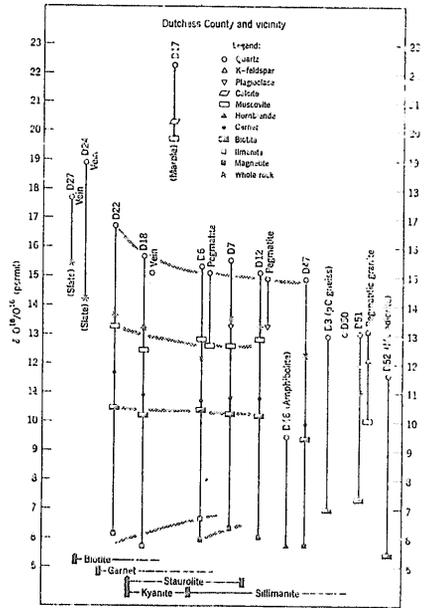


図15 西南日本の花崗岩類の酸素同位体比 (石原・松久 1977).
領家帯の花崗岩は酸素18にとんでいる



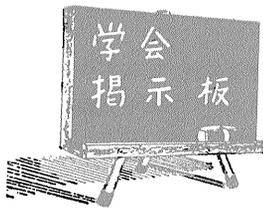
16図 変成作用の進行にもなる鉱物間の酸素同位体分別
の変化 (GARLICK and EPSTEIN, 1966)

じだった筈である。それが 現在の海水が火成岩に比べておよそ6パーミル酸素18に乏しくなっているのは海底での粘土鉱物の形成によって 海水から酸素18がとり去られた結果であると考えられる。

海底で粘土鉱物が形成される一方 海面では海水が水蒸気となって蒸発している。大気中の水蒸気は凝縮して雲をつくり 雲の中の水滴は雨となって地表に降ってくる。図9ですでにみたように 水蒸気と水が共存するとき 酸素18は水の方に濃集する。そこで 大気中の水蒸気は 海水よりも酸素18に乏しくなる。したがって そのような水蒸気に由来する雨水や 雨水に由来する地表水や地下水は 図7にみるように すべて海水

にくらべて酸素18に乏しいのである。天水にみられる同位体分別は 蒸溜塔で水をくりかえし蒸溜する過程に似ている。高緯度地方や山の高所は ちょうど蒸溜塔の最上部に相当し 質量の小さい同位体が最も濃集している部分である。

雨水は地下にもぐって地下水となり 地下で鉱物と接触して同位体交換反応をおこす。火成作用の最終段階や 鉱床が形成される過程では この地下水と鉱物の反応が重要な働きをすることが 酸素や水素の同位体の研究からあきらかにされている。次の章では この地下水と岩石・鉱物との同位体交換反応について いくつかのトピックスをご紹介します。(つづく)



・物理探鉱技術協会

1. 昭和53年5月8日(月) —10日(水)
2. 昭和53年度物理探鉱技術協会春季講演会
3. 私学会館 (千代田区九段北4-2-25)
4. 物理探鉱技術協会
5. ☎ 213・川崎市高津

区久本 135 物理探鉱技術協会 ☎ (044)866-3171

・日本火山学会

1. 昭和53年5月11日(木) —13日(土)
2. 日本火山学会1978年度春季大会
3. 東京大学地震研究所第一会議室 (5 F)

4. 日本火山学会

5. 東京都文京区弥生1-1-1 (☎ 113)
東京大学地震研究所内 日本火山学会 ☎(03) 813-7421

・DVDP Seminar-III

- 南極ドライバレー掘削計画セミナー (第3回)
1. 昭和53年6月5日(月) —10日(土)
 2. DVDP Seminar-III
 3. 東京 Fairmont Hotel 東京都千代田区九段南
 4. 国立極地研究所
 5. 東京都板橋区加賀1-9-10 (☎ 173)
国立極地研究所 ☎(03) 962-4711 (代)

[注] 1. 開催年月 2. 会合名 3. 会場 4. 主催者
5. 連絡先(掲載順位は原稿到着順)