

炭酸塩の酸素および炭素同位体比の測定について

渡 辺 洵*

東京大学理学部地質学教室

松 葉 谷 治

岡山大学温泉研究所 温泉化学部門
(1972年1月20日受理)

1. 序 言

天然の炭酸塩の酸素および炭素同位体比の測定は、地質学的、地球化学的過程に關与した物質の挙動に關する情報を与えるという意味で重要である。

それらの同位体比の測定法には、McCREA (1950) によるリン酸分解法と、SHARMA and CLAYTON (1965) による BrF_3 法がある。

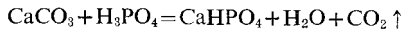
本研究室における炭酸塩の酸素および炭素同位体比の測定については、既に中道ほか (1969) により、リン酸分解法および測定精度について McKINNEY タイプ質量分析計 1 号機を用いて検討した結果が、報告されている。

また、McKINNEY タイプ質量分析計 2 号機を用いた結果が、酒井ほか (1970) により簡単に報告されている。

本論文では、その後 2 号機を用いて行なわれた、測定の再現性および精度についての検討結果を報告する。

2. 実験法

実験条件は、中道ほか (1969) のものと、ほぼ同じである。側管つきの反応管に、約 30mg の粉末試料と“100%リン酸”^{*2} を入れ、それを恒温槽中で 25°C に保ちつつ、十分排気の後、回転させ、35分間反応させる。下記の反応、



で生じた炭酸ガスを、液体空気で凝縮させ、次にトリクレソル浴で水を除き、マンメーターで測容し (~7ml/N.T.P.)、サンプルチューブに移す。この間、ほぼ 20 分要する。

このようにして得られた CO_2 ガスの同位体比は、酒井ほか (1970) が報告した McKINNEY タイプ質量分析

計で測定される。

測定値は、下記の定義のように、或る標準試料から、千分偏差 (‰) として表現される。

$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_X}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{st}} - 1 \right\} \times 10^3$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_X}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{st}} - 1 \right\} \times 10^3$$

ここで、x および st は、各々未知試料と、標準試料を意味する。今回の測定では、標準試料として、市販炭酸ガス、tank CO_2 II を用いた。

測定値は、酒井ほか (1970) の指摘したように、試料導入系、X側とST側に同一試料ガスを入れて測定した場合に生じる差^{*3}の補正と、CRAIG (1957) に従い、酸素同位体比に対しては、 ^{13}C 、炭素同位体比に対しては、 ^{17}O の影響を補正した。

3. 結果および考察

3.1 再現性

Table 1 および 2 に、測定値の再現性を検討する目的で、当研究室で使用している標準炭酸塩、CK-13 および Akiyoshi (中道ほか, 1969) の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を、1971 年 4 月から 9 月までの期間に測定した結果を示す。

各測定値は、その都度、試料をリン酸分解し、生じた CO_2 ガスを測定したものである。

Table 1 から、 $\delta^{13}\text{C}$ に対しては、 $\pm 0.2\%$ 以内の再現性が得られ、質量分析計自体の再現性が、 $\pm 0.1\%$ であること (酒井ほか, 1970; 松葉谷, 1972) を考慮すると、ほぼ満足すべきものである。一方 $\delta^{18}\text{O}$ は、4~5月の測定では、 $\delta^{13}\text{C}$ と同程度の再現性が得られているが、4~5月、7月、8月の3回の測定を比較すると、各々の間に、この再現性を越えた系統的な差が生じている。

* 現在：広島大学理学部地質学鉱物学教室

^{*2} 市販の特級リン酸に、化学量論的に 100% になるように P_2O_5 を加えて作った。

^{*3} これまで最大 0.6‰ の差が見出されているが、通常 0.1~0.2‰ 程度である (松葉谷, 1972)。

この理由としては、主として質量分析計自体の長期変動による場合と、リン酸分解法に問題がある場合の二つが考えられる。しかし、同一の炭酸ガスを、1971年2月か

ら10月にかけて測定した結果、その再現性は、 $\pm 0.1\%$ 程度であること(松葉谷, 1972)から考えて、質量分析計の長期変動によるとは考え難い。従って、現在のところ確かな検討はなされていないが、上述の現象の原因としては、リン酸分解法に求めた方がよいであろう。もし

Table 1 Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of a working standard, CK-13.

Date	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}^*$	Date	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}^*$
Apr. 10, '71	+31.84	Apr. 5, '71	+27.23
"	+31.54	"	+27.14
"	+31.72	"	+27.24
"	+31.79	"	+27.54
"	+31.89	"	+27.41
"	+31.86	Apr. 6, '71	+27.43
"	+31.79	"	+27.34
"	+31.74	"	+27.50
"	+31.69	Apr. 7, '71	+27.45
July 21, '71	+31.53	July 27, '71	+27.46
Aug. 30, '71	+31.32	Sep. 3, '71	+27.36
"	+31.42	"	+27.48
mean	+31.68	mean	+27.38

* relative to tank CO_2 II

Table 2 Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of a working standard, Akiyoshi.

Date	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}^*$	Date	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}^*$
May 10, '71	+25.09	Apr. 7, '71	+16.85
"	+25.07	"	+16.95
"	+25.18	"	+16.95
"	+25.09	May 6, '71	+16.70
"	+24.98	"	+16.84
"	+25.06	"	+16.67
July 20, '71	+24.83	July 27, '71	+16.77
"	+24.66	"	+16.82
Aug. 30, '71	+24.49	Sep. 3, '71	+16.67
"	+24.42	"	+16.84
mean	+24.89	mean	+16.81

* relative to tank CO_2 II

Table 3 Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values calculated relative to PDB based on the assumption that $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of CK-13 are -1.75‰ and $+0.54\text{‰}$ relative to PDB, respectively, with those reported by other investigators.

Standard	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}, \text{‰}$		$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}, \text{‰}$	
	this work	others	this work	others
CK-13	<u>- 1.75</u>	- 1.68* ⁴ - 1.82* ⁵	<u>+ 0.54</u>	+ 0.58* ⁴ + 0.49* ⁵
Akiyoshi	- 8.32	- 8.07* ⁴ - 8.53* ⁵	- 9.76	-10.10* ⁴ - 9.93* ⁵
NBS-20* ¹	- 4.16	- 4.14* ⁶	- 0.78	- 1.06* ⁶
Toilet Seat* ²	- 2.55	- 2.2 * ⁷	+ 2.10	+ 1.64* ⁷
C. cal* ³	-12.56	-12.32* ⁵	-10.00	-10.23* ⁵

*¹ : NBS-Solenhofen limestone, Reference sample No. 20 (CRAIG, 1957)

*² : Working standard used at FRIEDMAN's laboratory, U. S. G. S.

*³ : Working standard used at CLAYTON's laboratory, University of Chicago

*⁴ : Written communication by S. EPSTEIN, California Institute of Technology

*⁵ : Written communication by R. N. CLAYTON, University of Chicago

*⁶ : Quoted from CRAIG (1957)

*⁷ : Written communication by I. FRIEDMAN, U. S. G. S.

そうであるとすれば、試料のリン酸分解の際に、なんらかの不備があったものと考えられるので、今後十分注意することが必要である。

3.2 標準炭酸塩の較正について

他の研究室との間で、同位体比の測定値を、比較するには、測定結果を同じ標準試料に対する δ 値で表わさなければならない。その目的のために、酸素および炭素同位体比の炭酸塩標準試料としては、従来、PDB*¹が、使用されている。そこで当研究室の標準炭酸塩試料を PDB 標準と較正する必要がある。

然るに、現在 PDB 試料が入手困難のため、直接 PDB に対して較正することができない。そのため、Chicago 大学の Dr. CLAYTON*² および C. I. T. の Dr. EPSTEIN に、CK-13 および Akiyoshi の PDB 標準との較正を依頼した(中道ほか, 1969 参照)。結果は、Table 3 に示す通りである。今後は、CK-13 の両者の測定値の平均値を基準として、PDB 標準に変換する。この平均値は、次の通りである。

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}^{\text{CK-13}} &= -1.75\% \\ \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}^{\text{CK-13}} &= +0.54\%\end{aligned}$$

この規準の信頼性を確かめるために、現在我々の手にある PDB に対する値の判っている標準試料について我々の測定結果から求めた PDB に対する値を、他の研究から報告された PDB 値と比較してみると、Table 3 に示すようになる。

我々の測定値と、他の研究室の値とは、大きくても 0.4% 程度の差であり、ほぼ満足すべきものである。従っ

Table 4 Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ values relative to SMOW calculated based on two different assumptions: One is that the $\delta^{18}\text{O}$ value of working standard, MSA-2, is -8.20% relative to SMOW and the other is that the $\delta^{18}\text{O}$ value of a working standard, CK-13, is -1.75% relative to PDB.

Standard	Based on MSA-2	Based on CK-13
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}^{\text{CK-13}}$	+29.00%	+28.57%
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}^{\text{Akiyoshi}}$	+22.23	+21.80

*¹ PDB とは、米国 South Carolina 州の Pee Dee 層産の白堊紀、ヤジリ石化石 (Belemnite americana) である (CRAIG, 1957)。

*² Dr. CLAYTON (1970) からの私信により、中道ほか (1969) の Table 4 (p.504) で $\delta\text{O}_{\text{PDB}}^{\text{CK-13}}$ (CLAYTON) および $\delta\text{O}_{\text{PDB}}^{\text{Akiyoshi}}$ (CLAYTON) は、それぞれ -1.82% 、 -8.53% と訂正する。

*³ SMOW とは、Standard Mean Ocean Water (標準平均海水) を意味する (CRAIG, 1961)。

て、上記の CK-13 の値を基準として、PDB 標準に換算することに、問題はないと思われる。但し、今後の検討により、さらにこの規準が変更される可能性はある。

一方、炭酸塩の酸素同位体比に対しては、PDB 標準の他に、SMOW 標準*³があり、特にケイ酸塩等の測定値と比較する際には、SMOW 標準を用いる方が便利である。

Table 4 に、CK-13 と Akiyoshi について今回求めた PDB 標準の値を、CLAYTON *et al.* (1968) の変換式により SMOW 標準に換算したものと、当研究室の標準水、MSA-2 (-8.20% SMOW) から較正した、tank CO₂ II の SMOW 標準値、 $+7.63\%$ (松葉谷ほか, 1971) を用いて SMOW 標準に換算したものを示す。

両者を比較すると、CK-13 の PDB 標準値を基準とした方が、0.4% 程小さくなっている。MSA-2 の SMOW 標準値に、 $\pm 0.2\%$ 程度の不確かさがあり (松葉谷ほか, 1971)、また CK-13 の PDB 標準値に Table 3 に示したように、同程度の不確かさがあることが考えられるので、この差は、避けられないものであろう。従って、ケイ酸塩等、他の方法による値と比較する場合には、この差を考慮しなければならない。

4. 結 語

これまで述べた結果から、リン酸分解法に基く、同位体比測定では、酸素、炭素共、 $\pm 0.2\%$ 以内の再現性が得られる。更に、PDB 標準には、 $\pm 0.2\%$ 程度の不確かさを伴う。従って、天然の炭酸塩の酸素および炭素の安定同位体比を測定して、地質学的過程に関与した物質の地球化学的挙動を追求するという我々の目的は、十分達せられる。

最後に、著者の一人(渡辺)は、本研究を進めるに際して、実験上の御指導を頂いた、岡山大学温泉研究所の酒井均博士に謝意を表する。

また、同研究所の上村多鶴恵嬢、渡辺美津江嬢には、実験を、真島里美嬢には、論文の作成をそれぞれ手伝って頂いた。これらの方々には感謝する。

引用文献

- CLAYTON, R. N., JONES, B. F., and BERNER, R. A. (1968). Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 415-432.
- CRAIG, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 133-149.
- (1961). Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* **133**, 1833-1834.
- MCCREA, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* **18**, 849-857.
- 松葉谷治, 酒井均, 田中ひな子, 上村多鶴恵 (1971). 温泉の同位体的研究, I. 温泉水の酸素の同位体比の測定について. 岡大温研報 **40**, 33-40.
- 松葉谷治 (1972). 温泉化学部門に設置した MCKINNEY 型質量分析計のその後について. 岡大温研報 **41**, 3-6
- 中道修, 小西健二, 酒井均 (1969). 生物源炭酸塩硬組織中の酸素, 炭素同位体比の測定に関する若干の考察. 質量分析 **17**, 500-508.
- 酒井均, 松葉谷治, 中島康雄 (1970). 岡山大学温泉研究所に設置した MCKINNEY 型質量分析計について. 質量分析 **18**, 1195-1204.
- SHARMA, T. and CLAYTON, R. N. (1965). Measurement of O^{18}/O^{16} ratios of total oxygen from carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1347-1353.

ON THE MEASUREMENT OF OXYGEN AND CARBON ISOTOPIC RATIOS OF CARBONATES.

by Makoto WATANABE, *Geological Institute, University of Tokyo*, and Osamu MATSUBAYA, *Division of Chemistry, Institute for Thermal Spring Research, Okayama University*.

Abstract. Oxygen and carbon isotopic ratios of two working standards of our laboratory and three other standards were measured by McCrea's technique and the new MCKINNEY type mass spectrometer in this Institute.

The reproducibility of $\delta^{13}C$ measurement is about

$\pm 0.2\%$. Some systematic differences in $\delta^{18}O$ values were observed among the three measurements in Apr., May, July, and Aug., 1971. Because these systematic differences are supposed to be caused by the imperfection in the processes of decomposition of carbonates by phosphoric acid, the reproducibility of $\delta^{18}O$ measurement may be $\pm 0.2\%$ in most cases.

The calibrations of our working standard, CK-13, against the PDB standard were carried out on the assumption that $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ of CK-13 are -1.75% and $+0.54\%$ relative to PDB, respectively. The accuracy of these calibrations is about $\pm 0.2\%$ as shown by the interlaboratory comparison of some standards (Table 3).

The $\delta^{18}O$ values of the two working standards relative to PDB are independently recalculated relative to SMOW based on the two assumptions (Table 4). One of which is that a standard water MSA-2 is -8.20% relative to SMOW, and the other is that the $\delta^{18}O$ of CK-13 is -1.75% relative to PDB. The results of both calculations agree within 0.4% .

(Received Jan. 20, 1972)