鉄およびニッケルの同位体地球化学

The geochemical studies of stable isotopes on iron and nickel

島 誠 (Makoto Shima)*

Abstract : In recent years, variation in the relative isotopic abundances have been studied in many elements. It is important to study for the origin of elements and also for the isotopic geochemical study. Iron and Nickel might be suitable for such an investigation because they are predominant elements in cosmos and they occurs in terrestrial materials formed under very different conditions. The relative isotope ratios of iron and nickel were studied in four meteorites and a few terrestrial samples. I have likewise observed no significant difference within the experimental error.

ま え が き

最近、安定同位体を用いる地球化学の研究が盛んになりつつある。従来の同位体組成の研究においては、その標準を市販の試薬などにもとめることが多く、天然試料は、非常に少なかった(島, 1964 a)。従つて、必ずしも従来報告されている同位体比の値が、天然の存在比を示すとは限らないことがある。特に質量数の軽い元素(例えば Li, B, その他)においては、同位体効果をうけ易いために、その傾向が強いと考えられる(島, 1964 b)。天然に存在する元素の同位体を適確に求めることは、元素の起源の研究とか、地殻における元素の地球化学的研究において、元素を尺度として追求するよりも、より詳細に、より決定的に現象を追求できる可能性が増すと考えられる。また、狭義の領域において、例えば岩石学における Taylor ら (1962) の研究、鉱床学における島 (1964 c) の研究など、或る限定された区域の研究においても、物理化学的に一つの閉じた系として種々の現象を取扱い得るし、また成因の研究などに興味ある結果を提供しつつある。

鉄およびニッケルは、地表に広く分布しているだけでなく、隕石の研究などから、地球内部における主要成分とも考えられる。また宇宙におけるこれらの元素の存在比は、質量数と存在比の関係図 (Fig. 1) から、特異な位置を示しており、各種の元素の成因的な研究に重要な意味を有している (Suess ら 1956)。

これらの点から、地表における代表的な試料と、隕石中の鉄およびニッケルの同位体組成を測定した。既に鉄の同位体組成については、二、三の報告があり、これらと比較検討した。

試料および測定法

代表的な地表の試料として、G-1, W-1, および海水を用意した。海水は、カリフォルニ

* 理化学研究所地球化学研究室

(昭和 40 年 4 月 2 日受理)

Fig. 1 The schematic curve between atomic abundance to atomic weight.

ア沖の太平洋のもので、Dr. Schink により採水されたものを分析した。隕石は、鉄隕石 2 種、石質隕石 2 種を用いた。また地表試料として、鉄玄武岩と、火山噴出物の一種なども測定を行った。通常、各種の含鉄または、含ニッケル鉱物を利用する方が、測定が容易であるが、それらの鉱物の経験してきた多様な地球化学的因子の総合的な結果から、同位体組成の変動がある可能性を考え、今回は除外した。

岩石試料は、通常の岩石分析法によって処理し、全鉄を酸化物として抽出した。ニッケルは、ヂメチルグリオキシムを使用し、クロロホルムで抽出回収した。海水試料は、蒸発乾涸後、岩石分析法に準

じて、全鉄を酸化物とした。鉄隕石は、酸処理後、鉄を酸化物として回収し、石質隕石は、岩石試料と同様の処理で、全鉄を回収した。ニッケルは、隕石の場合、Dawson ら (1960) の方法によつて、回収した。試料中の鉄は、種々の存在状態で賦存することが考えられるが、現段階では、全て、合計したものとして回収した。

得た鉄酸化物は、同位体測定に際し、妨害する ^{58}Ni と ^{54}Cr および Cd, Sn などと考え、妨害元素の除去を完全にするために、エーテル抽出を繰返した。試料によつては、極く少量の Ni が検出されたものもあるが、 ^{60}Ni のピークを用いて、 ^{58}Ni のピークを換算し、 ^{58}Fe の補正ができる。Cr の除去は略完全に行えるが、もし存在しても、 ^{54}Fe のピーク補正は、 ^{54}Cr の共存を、 ^{52}Cr のピークから換算し補正できる。

ニッケルの同位体測定には、 ^{58}Fe と ^{64}Zn の影響が考えられる。Zn の妨害は、 ^{66}Zn のピークで補正ができ、Fe の妨害は、 ^{56}Fe で補正ができる。しかし、これらの補正よりも、妨害イオンの除去を陰イオン交換樹脂で行い得る。ここでは、ヂメチルグリオキシム法による精製を繰返す事で、実際の測定には、影響を及ぼすことが少ないことが判つた。抽出液は、蒸発乾涸し、次いで強熱し、ニッケル酸化物を得た。

鉄およびニッケルの抽出回収を通じての同位体効果の存否は、トレーサーを用いて追試できるが、今回は行っていない。ニッケルの存在量の少ない試料の場合、収率が悪いと、同位体効果があるかも知れないので、収率を測定する目的での分析結果を Table 1 に示

Table 1. Ni content of standard rocks

Sample	G-1	W-1	Remarks
Ni (PPM)	1~2	80	By Fleischer et al *
	1±1	75± 5	By this work

* M. Fleischer and R. E. Stevens (1962) : Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 525

す。従来報告されている結果と比較し、収率はよく、操作中に、同位体効果はなかつたものとして考えている。

得た酸化物は、稀硝酸にとかし、トリプルフィラメント（タングステンリボン製）のサイドフィラメント上に移し、予め、大気中で加熱乾燥させて、測定をした。試料は1回に 5 μ g 以上を用いた。ニッケルの場合、少量の硼砂を付加し、硼砂に由来するイオンの消去を持つて測定をすると、安定なイオンビームが得られた。

使用した質量分析計は、Nuclide Analyes Associates 製の 12 インチ半径、60° sector のもので、電子増倍管を用いた。測定したイオンビームは、Fe⁺ と Ni⁺ である。測定は一試料につき、最低 30 回の走破を繰返し、結果は、その平均値を求めた。得た鉄のピークの形を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 The obtained mass spectrum of iron isotope

結 果 と 考 察

Table 2 に、鉄の結果を示す。Table 3 には、ニッケルの結果を示し、Table 4 には、Valley ら (1947) が得た鉄の結果を示す。鉄の同位体については、地表試料と隕石の間で、殆んど同じ値が得られ、また Valley らが求めた値とも、実験誤差の範囲内で一致し

Table 2. The stable isotope ratio of iron

Samples	54	56	57	58	
Native iron	6.31 $\pm$ 0.05	100	2.37 $\pm$ 0.02	0.32 $\pm$ 0.01	Iron-Basalt, Disco Island*
W-1	6.32 $\pm$ 0.04	100	2.33 $\pm$ 0.03	0.32 $\pm$ 0.01	Standard rock
G-1	6.35 $\pm$ 0.08	100	2.34 $\pm$ 0.04	0.32 $\pm$ 0.02	Standard rock
Sea Water	6.30 $\pm$ 0.06	100	2.32 $\pm$ 0.04	0.32 $\pm$ 0.01	Pacific Ocean**
Canyon Diablo	6.29 $\pm$ 0.07	100	2.33 $\pm$ 0.03	0.33 $\pm$ 0.01	Iron-Meteorite
Toluca	6.31 $\pm$ 0.03	100	2.32 $\pm$ 0.03	0.31 $\pm$ 0.01	Iron-Meteorite
Abee	6.33 $\pm$ 0.07	100	2.34 $\pm$ 0.03	0.33 $\pm$ 0.01	Chondrite
Plainview	6.34 $\pm$ 0.06	100	2.32 $\pm$ 0.02	0.32 $\pm$ 0.01	Chondrite

* 八木健三，島誠，大沼晃助 (1964)：日本鉱業会誌，80, 723

** Collected by Dr. D. Schink, University of California

Table 3. The stable isotope ratio of nickel

Sample	58	60	61	62	64	
W-1	100	38.61 ± 0.05	1.85 ± 0.02	5.41 ± 0.03	1.69 ± 0.02	Standard rock
G-1	100	38.65 ± 0.08	1.84 ± 0.04	5.40 ± 0.05	1.71 ± 0.03	Standard rock
NiCl ₂ ·6H ₂ O(?)	100	38.60 ± 0.05	1.84 ± 0.02	5.42 ± 0.03	1.70 ± 0.02	Sublimate*
Canyon Diablo	100	38.60 ± 0.03	1.86 ± 0.02	5.41 ± 0.03	1.70 ± 0.02	Iron-Meteorite
Toluca	100	38.60 ± 0.04	1.84 ± 0.03	5.40 ± 0.02	1.71 ± 0.02	Iron-Meteorite
Abee	100	38.59 ± 0.04	1.83 ± 0.02	5.39 ± 0.03	1.70 ± 0.02	Chondrite
Plainview	100	38.63 ± 0.06	1.85 ± 0.03	5.41 ± 0.04	1.70 ± 0.03	Chondrite

*) M. Shima (1957) : Sci. paper of Inst. Phys. Chem. Research, **58**, 67.

Table 4. Isotopic composition of iron

Terrestrial				
Sample	54	56	57	58
Disco Island	6.27	100	2.41	0.33
Townsend Quarry	6.40	100	2.34	0.34
Chester (Pyrites)	6.35	100	2.35	0.32
Chester (Magnetite)	6.32	100	2.30	0.31
Port Henry (Magnetite)	6.29	100	2.39	0.33
	6.49		2.31	0.31
Ivigut (Siderite)	6.31	100	2.28	0.32
Kiruna (Magnetite)	6.32	100	2.33	0.32
Averages	6.34	100	2.34	0.32
Average deviation	0.06		0.03	0.01
Meteoritic				
Sample	54	56	57	58
Cumpas	6.35	100	2.34	0.32
Pavlodar metal	6.32	100	2.34	0.32
Pavlodar stone	6.30	100	2.32	0.32
Charlotte	6.32	100	2.27	0.32
Estherville	6.31	100	2.32	0.31
Holbrook	6.43	100	2.38	0.35
Holbrook	6.29	100	2.32	0.32
Homestead	6.35	100	2.34	0.32
Cosby's Creek	6.30	100	2.33	0.34
Britstown	6.30	100	2.32	0.32
Finmarken	6.25	100	2.34	0.32
Canyon Diablo	6.30	100	2.29	0.32
Kokomo	6.27	100	2.33	0.32
Average	6.32	100	2.33	0.32
Average deviation	0.03		0.02	0.006

By G. E. Valley and H. H. Anderson (1947)

ている。Valley らとの値の比較には、鉄玄武岩と、鉄隕石が共通標準となり、直接比較検討できる。海水中の全鉄の由来を岩石に求めるとすると、風化の過程を総合した結果としては、同位体効果が見出せない結果である。

ニッケルについては、同位体に関する報告が少く、僅かに Valley (1941) によつて、産地不明の天然物中の報告があり、結果は 1 例だけで、質量数 58, 60, 61, 62 および 64 について、それぞれ 67.4 ; 26.7 ; 1.2 ; 3.8 および 0.88 の値を与えている。同様に産地不明のものについて Palmer ら (1953) が得た結果も 1 例ある。それぞれの質量数について、 68.2 ± 0.2 ; 25.9 ± 0.2 ; 1.21 ± 0.03 ; 3.63 ± 0.06 ; および 1.08 ± 0.03 の値を得ている。これ以外に Marble らによつて報告されているが、詳細は不明である。得た Table 3 から、ニッケルも、鉄と同様に、地表試料の値と、隕石の値との間には、実験誤差内で一致することがわかる。

鉄とニッケルの同位体組成は、他の軽元素などに見られる様な、大きな同位体効果が地球化学的に起きる可能性が、全般的に見ると、ない傾向と思われる。このことは、重い元素においては、予想できることで、すでにマグネシウムについては島 (1964 d) の報告、銅については Shieldes ら (1964) の報告、その他がある。しかし、極く特別な産状においては、同位体効果のあつたことが報告され、例えばマグネシウムにおける苦灰岩化作用に伴う例が Daughtry ら (1962) によつて報告され、また銅の二次的な生成鉱物について、Shieldes ら (1964) の研究もある。鉄は、地表において、種々の形状および存在状態があり、多くの物理化学的変遷を繰返す可能性があるのも、或る限定した範囲では、同位体効果のあることが期待できる。ニッケルの場合、火山噴出物の結果を Table 3 に示したのは、噴出と晶出に伴う同位体効果を期待したが、実験誤差の範囲以上の変化がないことを示す。

岩漿分化作用に伴う同位体効果が見えたと考えられる酸素、硫黄の場合(島, 1964 b)と、比較してみると、鉄およびニッケルは、質量数も約 2 または 3 倍もあり、且つ、物理化学的な変動も少い性質から、同位体組成の変化は期待できない。

これらのことから、鉄およびニッケルの地表における同位体組成は、略一定と考えられる。また隕石の場合とも比較して、変化が見出せないことも判つた。従つて、地球の深部までを包含して、全地球の代表値を定める場合に、鉄とニッケルは、簡単にここで求めた値で代表し得る。また、これらのことを参考にして、宇宙における元素の同位体比を考察する際、隕石でも、地表の値でも同じとして取扱うことができるので、容易に存在比を定めることが可能である。

む す び

地表または地球と、宇宙において、比較的に存在度の高いと考えられている鉄とニッケルの同位体組成は、略一定であることが判つた。しかし、特殊な地球化学的環境下では、多少の同位体効果が期待できるので、今後の研究を進める必要がある。

次に、鉄とニッケルの同位体組成の研究において、研究室相互間に共通する標準または参考資料の用意が、未だに National Bureau of Standard になく(島, 1964 a)、今後の研究に混乱がおきる可能性がある。急速にそれらを設定する必要がある。現在の所では、鉄隕石の一種である Canyon Diablo の鉄およびニッケルをもつて、一応の参考試料と

するのが、便宜的と考えている。

現在までに、測定数の少ないこと、測定精度の悪いことなど、未だに不充分の点が多い。これらを改めつつ、同時に他の元素についても、天然試料中のそれらの同位体組成を求め、同位体組成を尺度とした地球化学の研究の発展を期している。

終りに、本研究の機会を与えて下さった Dr. H. C. Urey に深謝する。

引用文献

- Daughtry, A. C., Perry, D. and Williams, M. (1962), Magnesium isotopic distribution in dolomite, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **26**, 857~866.
- Dawson, K. R., Maxwell, J. A. and Parsons, D. E. (1960), A description of the meteorite which Fall Near Abee, Alberta, Canada, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **21**, 127~144.
- Palmer, G. H. and Aithen, K. L. (1953), A mass spectrometer ion source for solid material, *Jour. Sci. Instrument*, **30**, 314~316.
- Shields, W. R., Murphy T. J. and Garner, E. L., (1964), Absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of copper, *Jour. Research of Nat. Bur. of Standards*, **68A**, 589~592.
- Shima, M., Gross, W. H. and Thode, H. G. (1963), Sulfur isotope abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites, *Jour. Geophys. Res.*, **68**, 2835~2847.
- Suess, H. E., and Urey, H. C. (1956), Abundance of the elements, *Rev. mod. Phys.*, **28**, 53~74.
- 島 誠 (1964 a), 二三の安定同位体の地球化学について (I) 標準または参考試料について, 質量分析, **24**, 173~180.
- (1964 b), 宇宙における軽元素の存在比について, 日本物理学会誌, **19**, 2~13.
- (1964 c), 鉱床学における安定同位体 ($S^{32}/_{34}$, $B^{11}/_{10}$, $Li^7/_6$) 比の 2, 3 の考察, 鉱山地質, **14**, 239~247.
- Shima, M. (1964d), The isotopic composition of magnesium in terrestrial samples, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 284~285.
- Taylor, H. P. and Epstein, S. (1962), Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratio in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **73**, 461~480.
- Valley, G. E. (1941), The stable isotope of mickel, *Phys. Rev.*, **59**, 836~837.
- and Anderson, H. H. (1947), A comparison of the Abundance ratio of the isotopes of terrestrial and meteoritic iron, *Jour. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1871~1875.