二三の安定同位元素の地球化学について

(I) 標準または参考試料について

On the Geochemical Studies of Stable Isotopes

(I) On the Standard or Reference Samples

島

誠*

MAKOTO SHIMA

(1964年1月14日受理)

Within recent years the stable isotope ratio has become one of widely used tools of the geochemistry. The method is based on the measurement of the mass-spectrometry. On the geochemical study, one of the most important problem is the standard or reference samples which are compared among the different researchers. There has not been general agreement in the field concerning the standard or reference samples on the various laboratories except a few elements. The work described in this report was initiated on behalf of the geochemist who has been used the stable isotope.

1. ま え が き

最近、地球化学・地質学の有力な研究手段として、天然に存在する同位元素を利用する傾向が盛んになってきた。大別すると、放射性元素とその壊変生成物を利用する年代決定の方向と、もう一つの方向として、非放射性の安定同位元素を利用する方向とがある。ここへのべるのは、後者の場合についての一断面である。地球化学の研究においては、古来、各元素の地球における分布状態と、物理化学的性状を研究し、さらにそれらの生成、輪廻などを解明することを研究してきた。もちろん地球を中心にして考慮をするにしても、宇宙の創造にも関連すること、地球深部の問題、生物圏の問題とかが関与してくる。今迄には、各々の元素を単位として考えた事が多かった。ここでは主に、安定同位元素を利用する立場に立って、考察を進める。

安定同位元素の地球化学的研究においては、先ずその標準を定めて、それと入手した試料の比較検討が必要となる。共通の標準のない場合の研究においては、総合的に利用することが、著しく困難であるので、先ずその標準についてのべ、次に地球化学的な二三の報告を行なう。

2. 安定同位元素の標準について

従来、同位元素の存在度については、同一元素の組成の各員の存在量が比較的に多い場合は、各員の割合を百分率とか、比とかの形で表わすのが普通であり、また特別に一定の標準を定めておいて、これとの偏差を表わす方法などがとられる。天然に存在する各種の元素の同位元素組成は、比較的に重い核の場合には、あまり考慮しなくてもよいが、軽い核の場合には、天然物の種類により、また測定のプロセスにおいて同位体分別効果が無視できない程度におこるので、同位元素比にして、数%の変動があり、たとえ高精度の質量分析計を用いたとしても、その測定において、絶対値として、有効な数字を必要とする桁まで得ることは、困難な場合が多い。個々の試料についての絶対値の測定をすることは、困難であるばかりでなく、測定技術が進歩すると共に、値も改定する必要がでてくる。この場合には、一つの標準を定めておき、その試料との差を、標準値のどのくらいの割合にあるかを表示する偏差法を利用すると、測定もより容易になり、絶対値の改定の場合には、試料の測定値をすぐに換算出来る利点がある。従って、多くの場合、偏差法をもって表示され、一般には Craig¹⁾ によって提唱された参考試料に対する濃度差をパーミルで表わす。

$$\delta(\text{‰}) = (R - R_0) / R_0 \times 1000$$

* 理化学研究所地球化学研究室 (東京都文京区上富士前町)
The Inst. of Physical and Chemical Research, Geochemical
laboratory. (Kamifujimae, Bunkyo, Tokyo).

Table 1. Reference samples of isotopic abundance.

No.	Elements	Compound	Source
1	H, O	H ₂ O	Steam Condensate from Potomac River Water
1a	H, O	H ₂ O	Snow Water from Yellowstone
3	D	D ₂ O	Commercial, 99.8 atom percent D
9	Li	Li ₂ CO ₃	Commercial
9a	Li	Spodumene	King's Mountain, N.C.
10	K	K ₂ CO ₃	Commercial
11	Rb	Rb ₂ CO ₃	Commercial
12	Sr	SrCO ₃	Commercial
13	Ag	AgNO ₃	Working standard used in a study of isotopic abundance ratio of Ag
14	N	N ₂	From air
15	O	Air	
20	Ca, C, O	Limestone	Solenhofen, Bavaria
21	C	Graphite	Spectroscopic grade
25	Mg	Mg(OH) ₂	Commercial
26	Si	SiF ₄	Commercial
27	B	Borax glass	Commercial
28	Si, O	Silica sand	Oriskanny deposit, Pa.
29	Cu	CuO	Commercial
100	He		Atmosphere (Commercial)
101	Ne		Atmosphere (Commercial)
102	Ar		Atmosphere (Commercial)
103	Kr		Atmosphere (Commercial)
104	Xe		Atmosphere (Commercial)
105	Cl	NaCl	Marine, Commercial
106	Br	NaBr	Marine, Commercial
110	Cd	CdI ₂	Commercial
120	S	Mineral	Wharton Co., Texas
102a	S	SO ₂	Mineral and Air
190	Hg	Element	Density standard (limited amount) Nat. Physical Lab.
200	Pb, S	Galena	Ivigut, Greenland
200a	Pb	PbI ₂	From Galena
200b	Pb	Pb(CH ₃) ₄	Form Galena

R は試料, R₀ は標準又は参考試料の値,

しかし, 各研究者が標準試料として, まったく任意のものをを用いたのでは, 各研究者の発表するデーターを直接に比較検討することが出来ない。すべての研究者が, 同一の試料を用いて, 前述の如く一定の偏差の表現法をすることが望ましい。このために近年, N.B.S.* が標準となるべき参考試料を製作し, 研究者に配布するようになった²⁾。表 1 にそれを示す。しかし, H, O, C などを除き, 多くの場合に, N.B.S. の参考試料を標準として, 地球化学的研究をしている例は少なく, 筆者もこのために, 著しい困難を経験し

た。それらのことを, 元素別に考察し, 同時に N.B.S. での参考試料についても考える。

2・1 S の同位元素比について

N.B.S. が参考試料を設定する以前から, 多くの研究結果が発表されており, その時期には, 各研究室間の相互の連絡もないまま放置されたので, 異なった研究室間の data は, 直接に比較検討することが困難であった。しかし幸いなことに, 主な地球化学的な研究が行なわれた Thode group³⁾, Vinogradov group⁴⁾ と Kulp group⁵⁾ で使用した標準試料が, 期せずして隕石の S をもって表示されていたため, 相互の比較検討も, 割合に容易であった。しかし, S^{32/34} の標準値

* National Bureau of Standards の略号

Table 2. Sulfur isotope abundance in meteorites.

Locality	Type	S32/34	Analysis
Bella Rocca	Iron	22.230	Thode group
Bear Creek	Iron	22.228	"
Cambria	Iron	22.223	"
Joe Wright Mt.	Iron	22.223	"
Duchesne	Iron	22.221	"
Wichita	Iron	22.227	"
Canyon Diablo	Iron	22.220	"
Cumpas	Iron	22.227	"
Xiquipiloco	Iron	22.229	"
Monanhns	Iron	22.221	"
E 1 Toba	Iron	22.22	"
Goamus	Iron	22.22	"
Richland	Iron	22.23	Kulp group
Odessa	Iron	22.18	"
Augustinovka	Iron	22.10	Vinogradov group
Sihote-Alin	Iron	22.20	"
Brenham	Iron-stone	22.232	Thode group
Hugoton	Stone	22.222	"
Gladstone	Stone	22.222	"
Alamagordo	Stone	22.229	"
Waterville	Stone	22.223	"
Union Country	Stone	22.20	"
Vengerovo	Stone	22.20	Vinogradov group
Yelenovka	Stone	22.20	"
Zhovtnevin Khutor	Stone	22.20	"
Kunashak	Stone	22.20	"
Nickolskoye	Stone	22.20	"
Orlovka	Stone	22.20	"
Okhansk	Stone	22.20	"
Pervomaisky	Stone	22.20	"
Staroje Pesyanoe	Stone	22.20	"
Indarch	Carbonetious	22.227	Thode group
Mt. Sterling	Aerolite	22.229	"

として, Thode group* は22.220をもってし, Vinogradov group は22.20, Kulp group は22.21で表示してあり, これと試料との偏差を表示してある。このために少しく換算を必要とし, 特に Thode group と Vinogradov group の間では, δ が大きい数値の場合には, あまり響かないが, δ が小さい場合には, 相当な影響が見出される。しかし, 偶然とは言いながら, 隕石のSに着目して, 3つの group が標準を定めた事は興味がある。

隕石のSについて, Thode と共に次のことを考察し

* original の S32/34 は, Pyrite (Park City, Utah, U. S. A.) を用い, 22.120とした。これと隕石と比較し, 以後の標準試料には隕石を用いた。

た。隕石のSとは, 主に隕石中の Troilite (FeS) に起因するものである。通常の隕石の中のSの総量の95%以上は, Troilite の形で存在するから, 隕石のSと言うことは, 隕石の中の Troilite のSと言うことと, 定性的には, 同じと考えることができる。隕石によっては, 存在する Troilite の量の変化もあるし, また異なったSの化合物も存在する。硫酸塩の形の場合には, 当然ある程度の同位元素効果* を考えねばならない。また Troilite と一口に言っている鉱物も, 同質異像の Pyrrhotite の混在も充分考えられるし, 同時に確実に FeS の形であるかにも疑問がある。地表の

* 同位元素組成の変化 (Isotope Fractionation) の意味を表はす。以後本報中では全部この意味である。

Table 4. Sulfur isotope abundances of different chemical methods.

Meteorite	Method of SO ₂ preparation	S32/34
Monahans	Direct burning of troilite	22.219
	"	22.222
	Burned as Ag ₂ S	22.224
	"	22.218
Xiquipilco	Direct burning of troilite	22.228
	"	22.224
	Burned as Ag ₂ S	22.231
	"	22.232
Abee, Matrix part	Direct burning of troilite	22.227
"	Burned as Ag ₂ S (V ₂ O ₅)	22.229
Fragment part	Direct burning of troilite	22.232
"	"	22.233
Bruderheim, Metallic phase	Direct burning of troilite	22.230
"	"	22.230
"	V ₂ O ₅ method	22.230
Mixed phase	Direct burning of troilite	22.228
Silicate phase	"	22.223
"	V ₂ O ₅ method	22.223

硫化鉱物の場合に Jensen⁶⁾ らは、単一結晶の各面における S³²/₃₄ の測定値の差を論じている。これらのことを配慮せねばならない。このような複雑な問題を、如何に整理するかが、当面の問題であった。

まず、隕石のSとして測定した S³²/₃₄ の値の普遍性を見ると、第2表に示す如く、世界各地で採集した種々の隕石について、大略一定の値を示すことがわかった。また第3表には、測定結果の再現性を検討するた

Table 3. Sulfur isotope abundance of Bella Roca Meteorite (Separate preparation)

Specimen	Date prepared	S32/34*
1	1. April	22.227±0.002
2	1. April	22.212±0.002
3	1. April	22.232±0.002
4	1. April	22.227±0.002
5	28. April	22.227±0.002
6	28. April	22.227±0.002
7	31. July	22.232±0.002
8	31. July	22.225±0.002
9	1. August	22.232±0.002
		22.230±0.004**

* Instrument precision ±0.01 percent

** Standard deviation=0.004

め、同一試料を異なった月日に測定を繰返した例を示す。これから、分析結果の再現性が±0.01%で考察できることがわかる³⁾。

次に、隕石の中に存在する Troilite が、大きな結晶をしてある場合と、同じ隕石中でも、ground mass の中にある場合とを比較した。第4表に示す^{3), 7)}。いわゆる結晶の成生の条件の異なる Troilite においても S³²/₃₄ の値には差のなさそうなることがわかる。この表には、また異なった化学処理をしても、同じ結果を得ることができることが示されている。通常 S³²/₃₄ の測定は、SO₂ gas ガスの形で、いわゆるガス用質量分析計* で測定を行なうが、試料から、このガスの製法による差および、生成途中における差異を考察した。Thode group では、試料を直接に酸素気流中で焼焼して、SO₂ gas を作る方法と、酸処理などを行ない一応 H₂S gas を作り、これを CdS₂ に、ついで Ag₂S に変え、これを酸素気流中で燃焼させ、SO₂ gas を作る方法が検討された。また、V₂O₅ を用いて、SO₂ gas を作る方法などあり、これらは相互の方法で得た結果を表示してみると(第4表)、大略、実験誤差範囲内の差しか認められないことがわかる。もちろん、化学処理の一段階ごとに、ある程度の同位元素効果はあり、特に H₂S gas の発生および吸収の段階では、比較的大きい効果が認められる。しかし何時も、同じ条件で、同じような処理を繰返すことにより、比較的な値の再現性は、充分あることが確認される。

以上のことなどで、Sの場合、隕石の S³²/₃₄ をもって標準として使用できることがわかる。この実験が終

* 筆者ら Thode group では Nier 型 90° gas tipre のものを使用している。

了した後、1959年に Yale 大学で、 $S^{32}/_{34}$ の標準化の討論会があり、主として Thode group の主張せる数値が取り上げられ、偏差の表示法もまた Thode group の方法によることなどが、多くの $S^{32}/_{34}$ の研究者により支持された。従って、S の標準は、N.B.S. の参考試料とは関係なく出発し、多くの同調者を得て、設定された。もちろん、隕石のSにも限りがあり、副標準として、N.B.S. のものが利用出来る。通常、測定を行なうには、標準とする試料の量が限定されるので、各研究室で独自の副標準をつくり、たとえば、Thode group では、比較的入手容易な硫黄大塊を用意しており、必要に応じて、標準と比較した後、実際の測定に利用している*。

$S^{32}/_{34}$ の値を用いて、或る特定の区域内（例えば鉾山など）の地球化学的、地質学的研究を行なうとき、単に同位元素効果などの特定の現象を追跡するだけならば、厳密な意味での標準は必要がないこともある。しかし、広意義の地球化学の研究には、このような設定は欠かせない。

なお、大きな問題ではないが、隕石のSには、つぎのように、Troilite 以外に、Alabandite (MnS), Oldhamite (CaS), Daubreelite ($FeCr_2S_4$), Pentlandite ($(Fe,Ni)_9S_8$), Pyrite (FeS_2), Sphalerite (ZnS), Chalcopyrite ($CuFeS_2$), Chalcopyrrhotite ($CuFeS$), Valleriite ($Cu_3Fe_4S_7(?)$), Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), Bloedite ($Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$), 有機物中のSおよび単体のSなどがある。このうち、二三のものについて測定を行ったが、有機物中のS以外に**、あまり大きな偏差は見出せず、従って、隕石の $S^{32}/_{34}$ は、殆んど Troilite の $S^{32}/_{34}$ と同じであり、一応完全な標準試料になり得ることがわかった⁸⁾。

2.2 C について

Craig の提案により¹⁾、 $C^{13}/_{12}$ の絶対値としては、Nier がドイツの Salenhofen 石灰岩を測定した値を標準とし、個々の試料の測定値は、Craig の使用した箭石（アメリカ、南カロライナ州のピーデー地層産、Belemnite Americana で PDB—Chicago と称する）との差として表わすのが普通である。Craig の箭石資料にも制限があるので、Craig が比較測定した他の副標準を直接測定する場合の標準としている。通常 N.B.S. No. 20 と N.B.S. No. 21 といわれているものは、容易に入手できるので、これによって、研究者相互の値が校正される。

* Thode group の標準試料 (SO_2 gas) は、ニュージーランドの Rafter group, スウェーデンの Gavelin group, ドイツの Collins group などに送付し、それぞれの標準として利用されている。

** 隕石中生物または、有機物質の問題と関連して、近年盛に研究されている。

地球化学の研究において、Craig が強力に標準試料について主張したので、比較的混乱も少なく、多くの実験室の結果を利用出来る元素である。

2.3 N について

N.B.S. では、参考試料に空気中のNを用いている。Nの同位元素の地球化学的研究は、数が少なく、Haering⁹⁾ の研究によれば、米国内で各地の異なった時期での空気試料について測定を行ない $1/1000$ 以内の変化しか見出せなかった報告と合わせて考えると、現在までの報告を総合するのに容易な元素である。

2.4 O について

絶対値としては、Nier らの空気試料の値が使用されるが、個々の測定の値は、第1表に示される No. 1, 1a, 15 および20の参考試料との偏差で表わす習慣である。もちろん、絶対値として採用されている値が時代と共に、測定技術の進歩によって、変動することはあり得る。しかし、地球化学的な研究における場合には、Craig がCの項で提唱した如く、N.B.S. の参考試料との偏差で、総合的な研究が可能である。

2.5 稀ガスについて

稀ガスについては、全て空気を標準として考えられて居る。N.B.S. のNo. 100, 101, 102, 103, 104, として表示してあるものを参考試料として利用できる。最近、宇宙化学や、地殻深部の研究の進歩と共に、ますます重要な標準になりつつあって、ガス井戸の試料とか、隕石中の同位元素組成の異なるものが、見出され始めた¹⁰⁾。地球化学的な研究においては、これらの点に注意する必要がある。

2.6 H, D について

絶対値の測定は、Kirshenbaum らが、濃度既知の標準を基準として、コロンビア大学の蒸留水の絶対値を定めた¹¹⁾。同じような方法が、千谷らによって行なわれ、東京の上水道中の値が定められており¹²⁾、イギリスでは Clarke らにより、外乘法で、テムズ川水の絶対値を定めている¹³⁾。これらを標準として用いることも出来るわけであるが、N.B.S. は第1表のごとく、参考試料として、Potomac 川や Yellowstone の雪水を用意している。Dについては偏差が、特に大きいことがあるので、 $\delta D(\%) = (R - R_0/R_0 \times 100)$ で表示する場合もあり、また、Craig が提唱のごとく、SMOW-基準と呼ばれる表現法をもって表示されることもある。これは、世界各地の海水のそれぞれの濃度の平均値を基準としようとするもので、N.B.S. No. 1 とは次の関係にある。 $(R_N - R_S)/R_S = 0.9524 R_N$, R_S はそれぞれ、N.B.S. No. 1 および SMOW 基準の海水の H/D である。地球化学的な研究は、非常に多く報告されており、相互の研究室間の報告を総合するのにも、便利な元素の一つであ

Table 5. Isotope abundance ratios of lead.

	204	206	207	208	
Sample 200	1.540 ± 0.002	22.48 ± 0.01	22.62 ± 0.01	53.36 ± 0.02	(1)
Sample 200a	1.53 ± 0.006	22.60 ± 0.04	22.56 ± 0.02	53.31 ± 0.03	(2)
Sample 200a	1.54 ± 0.01	22.49 ± 0.03	22.68 ± 0.03	53.29 ± 0.05	(3)
Sample 200a	1.539 ± 0.003	22.530 ± 0.04	22.636 ± 0.02	53.293 ± 0.06	(4)
Sample 200b	1.53 ± 0.02	22.63 ± 0.17	22.68 ± 0.21	53.13 ± 0.19	(5)

- (1) T. J. Chow, Calif. Institute of Technology.
 (2) C. L. Bate, Lamont Geological Observatory.
 (3) W.D. Harman, U.C.N.C. Oak Ridge, Tenn.
 (4) L. R. Stieff, U.S. Geological Survey.
 (5) V. H. Dibeler, National Bureau of Standards.

る。

2・7 Si について

標準に関する限りでは、地球化学的研究の数が少ないので、目下の所、あまり問題はない元素の一つである。天然産の試料についての報告は Tilles¹⁴⁾によって行なわれたが、彼の標準と、N.B.S. の参考試料 No. 28 との比較検討が充分であるから、今後の研究は、N.B.S. No. 20 を媒体として実施出来る。測定は、 SiF_4 gas で行なわれているが、近時、陰イオン法による技術の改良が試みられている。

2・8 Cu について

N.B.S. No. 29 の酸化銅（市販品）を CuI_2 にして測定されて居り、これを標準又は参考試料として、天然産の銅鉱物の報告がある。二次銅鉱物の種類に、同位元素効果のあることが報告されている¹⁵⁾。しかし、H. Brown らが、 CuCl_2 の形で測定している天然物の報告との比較はされて居ない¹⁶⁾。

2・9 Mg について

地表試料の報告は二三にすぎず、何れも共通の標準が用いられていない¹⁷⁾。市販の試薬についての報告もあるが、何れにしても、N.B.S. No. 25 を参照試料として、標準化が行なわれねばならぬ元素であらう。

2・10 Rb について

第1表においては、No. 11 として、 Rb_2CO_3 (Commercial) が参考試料として与えられているが、最近では、 Rb_2SO_4 も加えられている¹⁸⁾。年代決定法における重要な意義を有している元素で、地表試料の各種が、 Rb_2SO_4 (lot 19233) を中心に行なわれ、測定結果は誤差の範囲内で一致している。従って、地表試料による同位元素効果の心配が、現在の所不必要で、年代決定も容易であろう。

2・11 Pb について

測定の方法に、ガス法と固体法があり、参考試料については、第5表の結果が報告されている。No. 200a において、質量数 206 の値のやや大きな変化が見られ

る以外非常によく一致した結果である。地球化学的な研究において、充分利用出来得る参考試料であらう。

2・12 B について

N.B.S. では、以前には BF_3 gas (Commercial) を参考試料に提供していたが、後に第1表の No. 27 の Borax glass (Commercial) を供給するようになった。参考試料の変更などの事情と、測定技術の困難な元素であるから、多くの研究者の間で、或る混乱があった。絶対値も従来は、Thode の提唱した $B^{11}/_{10} = 4.204$ が使用されていた¹⁹⁾。この数値は、最近の測定結果から総合してみると約5%の差がある²⁰⁾。古い測定法の不備だけでなく、測定試料の硼素鉱物の生成条件にも関係ある問題と考えている。すなわち、砂漠の表面で昇華したものとか、火口で生成された鉱物であるから、生成する環境の下で、充分同位元素効果を受けたものと考えられる。McMullen によれば、Searls 鉱床の硼砂試料で、深さに対する存在位置で、その $B^{11}/_{10}$ の値が異なっていると報告している²¹⁾。従って、天然試料を用いたときには、産地、産状による因子が加味されて、存在比が変化する危険性がある。最近の $B^{11}/_{10}$ の測定には、固体法がとられ、 Na_2BO_2^+ のピークが利用される。筆者らがこの方法で、地表の各種の試料を測定したが、先に述べた絶対値の代りに、地表の値として、 $B^{11}/_{10}$ を約 4.05 にすべきであろうと提案した。当時、N.B.S. の No. 27 の測定結果もなく、試料も入手出来なく、一応の参考標準として、McMullen の人工合成の試料を用いた。筆者と McMullen の間の補正は容易であるが、他の $B^{11}/_{10}$ の研究者間の補正のため、第6表を作った。これによれば、実験室別に共通の試料があるので、全部の結果を比較検討できる。幸いに、筆者らの使用している合成標準試料の $B^{11}/_{10} = 4.000$ は、地表の代表値として提

* Thode らは硼素鉱物から BF_3 gas を作り、ガス用質量分析計で測定を行った。この方法では測定中の同位元素効果とか残留ガスの汚染とかが非常に大きいと言われている。

Table 6. Relation of the boron standards (B11/10).

Sample	McMullen	Goris	K.A.P.L.	Hanford	Finley	O.R.N.L.	P.P.C.	Shima
BORON-A, O.R.N.L.	4.270 ±0.0049							
BORON-B, O.R.N.L.	3.956 ±0.0051							3.951 ±0.005
Natural Boron K.A.P.L.		4.044 ±0.06	4.041 ±0.06					
Natural Boron Hanford		4.017 ±0.04		4.173 ±0.04				
K.A.P.L. Boron			3.657 ±0.008		3.665 ±0.0074	3.668 ±0.025	3.666 ±0.05	
Colemanite					3.995 ±0.008			4.002 ±0.009

McMullen....McMaster Univ. Ont. CANADA.

ShimaMcMaster Univ. Ont. CANADA and Univ. of Calif., La Jolla

K.A.P.L.Knolls QAtomic Power Laboratory

O.R.N.L.Oak Ridge National Laboratory

P.P.C.Phillips Petroleum Company.

FinleyNew Brunswick laboratory (N.J.)

唱した $B^{11}/_{10}=4.05\pm0.05$ に近いので、特種な硼素鉱物を除けば、火成岩の硼素をもつても、代用標準とすることも可能であろう。目下の所、N.B.S. の参考試料は、広く共通の標準として通用はしていないので、前記のようにして、一応の基準を作った。この基準によって、地球化学的な研究を行ないつつある。

2・13 Li について

N.B.S. では、Li について、No. 9 および 9a を参考試料としている。しかし、地表試料についての報告では、この参考試料を標準としたものが少なく、異なった研究室間で得た値の比較検討が困難である。筆者は、相対的に地表の試料の値が $Li^{7}/_6=12.5$ として与えられているものとし*、筆者の得た結果に、或る恒数を補正して使用している²²⁾。一応の代用標準として、市販の試薬類が、各所で利用されているが、Li は典型的に同位元素効果を受け易いものであり、化学処理などの途中で、回収率が仮りによいとしても、同位元素効果はあるものと考えねばならない。従って、原料そのものの同位元素組成もちろんであるが、Li を回収する方法の差異などにも注意せねばならない。幸いに、第Ⅱ報で述べる如く、試薬の原料となり得る天然リチウムの鉱物の $Li^{7}/_6$ は、大略一致している。しかし、現在入手出来る試薬には、或る種の事情で、同位元素組成の偏りの著しいものが販売されている**。

* 地表の代表的な試料として岩石の標準試料 G-I, W-I, を考え、これの Li について換算値を求めた。

** 米口で市販されている $LiCO_3$ 試薬では、 $Li^{7}/_6$ が約15を示すものがある。

これらの危険を避けるためにも、N.B.S. の参考試料は重要な標準となろう。No. 9 は、furnace-type ion source で LiI の形で測定が行なわれたものと、multiple filament の surface ionization で $LiNO_3$ の形で測定が行なわれたものとが、非常によい一致を示している。Spadumene 試料については、測定技術の進歩に伴ない、化学処理の点で、問題が出てくる可能性はあろう。

2・14 Ag について

化学反応の研究において重要な元素であるが、その同位元素組成について、特に地球化学的な研究の少ない元素である。N.B.S. においては、No. 13 として $AgNO_3$ の形を提供している。この試料は、既知の Ag^{107} と Ag^{109} を混合して、殆んど同じ同位元素組成にしたものを用いて、比較検討されている。何れも固体法で測定された。また、市販の試薬と、天然産の自然銀および参考試料との比較が行なわれ、実験誤差以内でよく一致していると報告されている²³⁾。このことは、Li の場合などと異なり、市販の試薬を用いて標準に使用し得る可能性を示している。

N.B.S. において、同一元素に対し、2種以上の化合物を用意しているのは、各研究者が、ガス法によって測定を行なっているか、爐を用いた蒸発法、フィラメントにより emitted されたイオンを出す方法によっているかなどに対応するためである。同じガス法にしても、Instrument precision も異なるし、固体法では、フィラメントの数とか材質も異なったり、種々

の装置自体の問題も加味されて、著しく複雑な因子を含んでいる。

3. む す び

同位元素比の測定結果を利用して、広い意味での地球化学的研究を行なう場合、その基準となるものが、前述の如く、極く限定された元素についてのみ行ない得るにすぎない。研究の発展が、ごく最近に急に拡大したために、準備されるべき一定の基準が追いつかない現状であろう。しかし、基準を必要としない、相対的な変化を追跡する場合では、参考試料を基準として充分研究が行ない得る。絶対値の測定とかな場合には、測定技術の進歩に左右されるが、しかし、未だに N.B.S. で用意のない元素も多く、今後とも或程度の混乱は避けられない現状である。また N.B.S. で用意してある参考試料でも、実際に測定値を記載していないものも若干あって、この場合には結局研究者が、一定の共通標準を作ってからでないと、他の報告との比較検討が困難となる。時によっては、N.B.S. 自体で参考試料の変更が行なわれて居たりする場合があって、混乱の度合がより大きくなる場合も出てくる。

地球化学的研究が、同位元素比を利用して行なわれることは、従来の元素での研究では論ずることのできなかった領域まで進出し、現象をより決定的に説明出来るようになる。このためには、急速なる標準又は参考試料の設定が望まれる。と同時に、同位元素存在比測定用の質量分析計の進歩改良が望まれ、より精度の向上した測定結果を得よう努力しなければならない。また、天然物からの測定に際しては、必要とする化学操作の改良が要求される。

現状にあっては、H, C, O など二三の元素を除き、極めて不満足な状況の下で、同位元素比を利用して地球化学的な研究が行なわれて居る。しかしながら、それにもかかわらず、充分議論出来る余地も多分にあり、徐々にではあるが、多くの元素についての知識が蓄積されつつある。

尚、本文中で引用した各種文献は、数多くの中から、代表的なものだけを使用した。同位元素比測定に際して必要な標準または参考試料についての全てではなく、筆者の見落しているものも少なくないであろう。いずれにしても、標準試料の問題は今後同位元素比を利用して、地球化学的な研究を行なう場合に、充分配慮せねばならぬ根本問題の一つである。

文 献

- 1) H. Craig: *Geochim et Cosmochim. Acta* **12**, 133 (1957).
- 2) F.L. Mohler: *Technical Note 51* (1960) Na-

tional Bureau of Standards 本文中には、H, D, Ag, N, O, Si, Cu, He, Ne, Ar, S, Pb の測定値だけ表示してある。

- 3) H. G. Thode, J. Monster, and B. Dunford; *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **25**, 159 (1961).
- 4) A.P. Vinogradov; *Proc. K.N. Intern. Conf. Peaceful Use Atomic Energy. 2nd. Geneva.* **2**, 256 (1958).
- 5) W. U. Ault and J. L. Kulp; *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **16**, 201 (1959).
- 6) M.L. Jensen: *Econ. Geol.* **52** 269 (1957).
- 7) M. Shima and H.G. Thode: *J. Geophys. Research*, **68**, 2835 (1963).
- 8) M. Shima, W.H. Gross and H.G. Thode: *J. Geophys Research*, **68**, 2835 (1963).
- 9) T.C. Hoering *Geochim. et Cosmochim., Acta* **13**, 225 (1958).
- 10) W.A. Butler, P.M. Jeffery, J.H. Reynolds and G.J. Wasserburg; *J. Geophys. Research* **68**, 3283 (1963).
- 11) I. Kirshenbaum, "Physical Properties and Analysis of Heavy Water", (1951) McGraw-Hill, N.Y.
- 12) 千谷, 堀部, 小森, 小早川: 質量分析 **10**, 40 (1958).
- 13) G.R. Clarke, W.H. Denton and P. Raynolds; *Nature*, **174**, 469 (1954).
- 14) D. Tilles; *J. Geophys. Research* **66** 3003 (1961).
- 15) E.L. Garner: *Private Communication*.
- 16) H. Brown and M. G. Inghram; *Phys. Rev.*, **72** 347 (1947).
- 17) M. Shima, *Bull. Chem. Soc. Japan*. **37**, 284 (1964).
- 18) W.R. Shields E.L. Garner, C. E Hedge and S.S. Goldich: *J. Geophys. Research* **68** 2331 (1963).
- 19) H.G. Thode, J. MacNamara, F.F. Lossing and C.B. Collins: *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3008 (1948).
- 20) M. Shima; *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **27**, 911 (1963).
- 21) C. C. McMullen, C. B. Cragg and H. G. Thode: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **23**, 147 (1961).
- 22) M. Shima and M. Honda; *J. Geophys. Research*, **68**, 2849 (1963).
- 23) W.R. Shields, E.L. Garner and V.H. Dibelber; *J. Research of N.B.S.*, **66A**, 1 (1962).