二三の安定同位体の地球化学について (IV)

海水の安定同位体地球化学

On the Geochemical Studies of Stable Isotopes (IV)

On the Isotope Geochemistry of Sea Water

島

誠*

MAKOTO SHIMA

(1965年6月25日受理)

Since the pioneering work of the chemical compositions of the sea water, numerous quantitative analyses have been carried out for supplying the chemical composition table of the sea water. However, a few studies on the isotopic compositions of these elements in the ocean have been reported in the present time. Although the isotopic study of ocean has many difficulties, we can measure with high accuracy and probably represent very accurately the basic ratio for the chemical elements isotope ratio, at least for some elements. According to literatures, the stable isotopic compositions of D, Li, B, C, N, O, Mg, S, Cl, K, Ca, Fe, Br, Sr, Pb and also some natural radio isotope elements in the sea water are collected in this paper. This work is presented as an attempt to provide informations about the isotope geochemistry on the sea water.

1. ま え が き

地球化学の研究における海水の位置は、直接に生物圏に接して地球の表面の約71%を占め、かつ地表における温度において気体、液体および固体の3相を保ち、地表のあらゆる部分を循環することができる上に色々な物質を溶解し、運搬し、沈積させる能力を有する重要なものである。地表には海水以外にも、河川水、湖水、地下水など種々の水も存在するが、水圏全体としてはその約98%を占める海水が地表の水圏を代表し得ると考えられる。

海水の化学成分の表としては、通常 Table 1 に引用するものが代表的なものである¹⁾。この表では、各元素の溶在状態とか生物活動に関連する若干の量の変動および地域性に伴う変化などはあまり考察されていない。しかし、海水を化学的に研究するための根拠としては重要な尺度となる。

海水は相当に濃い無機電解質の溶液であり、水とそこにとけている塩類の成因と経過を考察し、現在の組成になるまでの地球化学的研究は、元素または塩類を中心に行われてきた。近年、元素または塩類以外に安定同位体を用いて、海水の成因や地球化学的輪回お

よび物理化学的な性質が追求されている。海水中に存在しかつ測定し易い元素、例えば D, C, O, および S などについては、それらの同位体比の測定による多くの報告がある。しかし、海水中に存在する他の多くの元素については、同位体比測定の困難さおよび地球化学的な興味が比較的に少いという理由などによって、未だ報告が少い。しかしながら、地球化学の研究においては、従来元素の量を一つの尺度として発展してきた様に、同位体を尺度として考察する場合においても海水の化学成分表 Table 1 に相当するような海水の安定同位体比表の必要があると思われる。

そこで、現在までに集められた個々の元素の報告を採り上げて表を試作した。

もちろん、同位体比の測定においては、未だ発展途上にある研究であるから、標準または参考試料などで若干の混乱などがあり²⁾、必ずしも研究報告個々の値を直接に比較検討できないものも多い。しかし、同位体比を利用することにより従来の元素だけでは追跡し得ないような現象をより確実に解明できる可能性があり、同位体比を利用する研究は今後益々盛になると考えられる。この表がそれらの研究に一つの段階になると考え、取纏めた。

2. 海水中の安定同位体

Table 1 には、安定同位体のある元素に○印を、

*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. Chemical Composition of sea water.

	[mg/l]	[atom/10 ⁶ atom Cl]		[mg/l]	[atom/10 ⁶ atom Cl]
⊙H*	108,000.	202,000,000.	○Ag	0.003	0.005
○He	0.00001	0.0004	○Cd	0.000055	0.0009
⊙Li	0.2	50.	○In*	<0.02	<0.3
Be—			○Sn	0.003	0.05
⊙B	4.8	830.	○Sb*	<0.0005	<0.008
⊙C*	28.	4,300.	○Te		
⊙N	0.5	70.	I—	0.4	0.6
⊙O	857,000.	100,000,000.	○Xe	0.0001	0.001
F—	1.3	130.	Cs—	0.001	0.01
○Ne	0.0003	0.03	○Ba	<0.09	<1.2
Na—	10,500.	850,000.	○La*	0.0003	0.004
⊙Mg	1,300.	100,000.	○Ce*	0.0004	0.005
Al—	0.01	0.7	Pr—		
○Si	3.	200.	○Nd*		
P—	0.07	4.	Pm		
⊙S	900.	52,000	○Sm*		
⊙Cl	19,000.	1,000,000.	○Eu		
○A	0.6	28.5	Gd		
⊙K*	380.	18,000.	Tb—		
⊙Ca	400.	19,000.	○Dy		
Sc—	0.00004	0.002	Ho—		
○Ti	0.001	0.04	○Er		
○V*	0.002	0.08	Tm—		
○Cr	0.00005	0.002	○Yb		
Mn—	0.002	0.07	○Lu*		
⊙Fe	0.01	0.3	○Hf		
Co—	0.0005	0.02	○Ta*		
○Ni	0.0005	0.02	○W*	0.0001	0.001
○Cu	0.0006	0.02	○Re*		
○Zn	0.001	0.03	○Os		
○Ga	0.0005	0.01	○Ir		
○Ge	<0.0001	<0.003	○Pt*		
As—	0.001	0.002	Au—	0.000004	0.00004
○Se	0.004	0.1	○Hg	0.00003	0.0003
⊙Br	65.	1,500.	○Tl	<0.00001	<0.00009
○Kr	0.0003	0.007	⊙Pb	0.003	0.03
○Rb*	0.12	3.	Bi—	0.0002	0.002
⊙Sr	8.	180.	Po		
Y—	0.0003	0.006	At		
○Zr			Ru	9.0×10^{-15}	8.0×10^{-14}
Nb—			Fr		
○Mo	0.01	0.02	Ra	3.0×10^{-11}	2.0×10^{-10}
Tc			Ac		
○Ru			Th*—	0.0007	0.006
Rh—			Pa		
○Pd			○U*	0.002	0.02

by 理科年表 (1964)

By E.D. Goldberg (1956) 菅原 (1958)

*印は天然放射性同位体のある元素、一印は天然には単同位体元素と分類した。◎印は、今迄に報告された元素を示す。ここでは、試料の採集地点や深度などが明示されていないものとか、化学操作の省略されたものや分析法の記載のないものなどの欠点があるものも、一応海水について報告されたものは含めてある。また、個々の元素についてはそれぞれの項でのべるが、特に D, C, O および S は多くの報告があり、それらを総合したものにつき考察することにする。その他の元素は1例か2例の報告があるにすぎないが、より多くの元素の安定同位体比表をつくることに主眼があるので、これらの例をやや精しく検討した。

海水の化学組成は、岩石圏からの風化現象による成分の添加と、推積その他による成分の除去などの総合された結果のものと考えられる。従って、地球化学的には一つの閉じた系として取扱える。元素の量的な取扱いにおいて既に Goldschmidt が考えたことがらは³⁾、同じように同位体比を用いても考察できる。また、同位体比を用いる時には、海への供給途上における同位体効果とか推積途上における同位体効果などの興味ある現象も追跡できる。このために、各元素の地殻(地表)の値も同時に記載し、海水と地殻の比較検討を便にした。地殻の値が報告されていない元素などでは、標準または参考試料あるいは同じ報文中に報告されている鉱物などを併記し、後日の測定結果を照合するのに容易になる様にした。

もちろん、全般的に考えられている如く、地表においては軽い質量の元素は同位体効果を受け易く、重い

元素は期待できないといわれている。現在までに重い元素の場合の報告のある例では、Ge の地表における同位体効果が認められたとするものがある⁴⁾。

同位体組成の変動をもたらす現象は、一般に元素または化合物などが物理化学的变化を行うときに、その元素の同位体が質量の違いにもとづいて示す物性の差として、その同位体組成の変動がおきることである。その因子としては、主に同位体交換反応、拡散、蒸発、非可逆反応によるものなどが考えられている。天然の現象においてはこれらのことが混合して行われるので、必ずしも同位体効果の原因を適確に定め得ない事が多い。

同位体比の表示の方法としては、同一元素の組成の各員の存在量が比較的に多い場合は、各員の割合の百分率とか比とかの形で表わすのが普通である。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。個々の元素については、それぞれの項で附記する。

2・1 H(D) について

報告の数は多くそれらを総合すると Fig. 1 の如くなる⁵⁾。この図は Rankama その他によって集められたものであるが、他の報告においても一般的に海水の δ の値は岩石圏の値に比して負の位置を示す。測定精度が高いので海水の値での変化範囲を利用し、海水の循環や気圏との比較検討および生物の関与する反応などによく利用されている。海水中の溶存状態の研究では水の形以外にも、 HCO_3^- などが存在するがこれらの量は前者の量に比べて極めて少量のため海水の代

Fig. 1. Difference between D-content of hydrogen from various sources and that of an arbitrary standard.

表値には影響が少いと考えられる。通常の標準試料は、Fig. 1 に示す如くミシガン湖水を利用したものが地球化学的研究にはよく用いられている。もちろん、SMOW 標準なども、N.B.S. の標準試料との比較に用いられている。各研究室間の測定結果を利用する場合に相互の連絡もよいので、総合的な地球化学の研究に便利な元素である。

2.2 Li について

質量数 6 と 7 の同位体がある。海水中の存在量は約 $2\mu\text{g/l}$ といわれ、比較的微量の元素である。岩石圏においても微量成分であり、風化現象によって海へ供給される量もまた推積などによって海から除かれる量も少いと考えられる。Shima らによって得られた結果を

Table 2. Li isotope ratio.

Mass No.	6	7	
	7.52	92.48	
by Bainbridge et al (1950)			
	7/6		
Sea water	12.52	surface water, Pacific Ocean	
Granite	12.42	G-1, Standard rock	
Gabbro	12.58	w-1, Standard rock	
		by Shima et al (1964)	

Table 2 に示す⁸⁾。岩石圏の値と海水の値の間には大きな変動はないと考えられるが、推積に伴う或程度の同位体効果が見られる。質量の軽い元素であるので、地球化学的サイクルに伴ない同位体効果が期待できる元素である。測定法の精度の上昇と測定数の増加に伴い興味ある結果が得られる元素と考えられる。

2.3 B について

海水中の B 含有量については Goldschmidt の指摘するごとく、海水中に異常に濃集している元素である⁹⁾。B の同位体比を海水について Parwell⁷⁾ らが報告したがこれには測定値がない。Shima によって示された結果を総合して Fig. 2 に示す⁸⁾。図中の各圏の数字はそこに存在する B の平均含有量を g/ton で示し、横軸は B^{11}/B^{10} を示す。岩石圏（主に火成岩石）から海に供給される際に同位体効果が期待できる元素であるが、図からは見出せない。これは、海水生成の初期に B が直接多量に供給されたとする説³⁾ を利用すると、その時期に供給された B の同位体比は火成岩と略同じで、その後の風化現象によって供給される B の同位体比に変動があっても供給量が少いために稀釈されて現在では見出せないものと考えられる。しかし海水から推積する際には多少の B^{11} の濃縮がある傾向が見える。海水の蒸発残渣中の B の鉱物などで

Fig. 2. Geochemical cycle of boron isotope.

は同位体効果は認められる。海水に直接供給する河川水中の B についての測定が行われれば、風化現象に伴う同位体比の変動と海水中の値とが比較検討できる。海水中の B の存在状態特に生物または有機物中に含まれるものについて、その含有量および同位体比の測定を行う必要が地球化学の見地からある。また、深度とか地域性についての考慮も今後の問題となる。

2.4 C について

数多くの報告があるが、Ingerson によって集められ図示されたものを Fig. 3 に示す⁹⁾。海水中の C の存在状態は主に HCO_3^- の形のものが考えられており、これ以外にも有機物の形その他のものが考えられる。海水中の HCO_3^- の形の C^{12}/C^{13} と大気中の炭酸ガスの C^{12}/C^{13} とを比較すると、大気中に C^{13} の量が少い。生物圏を経過した C に一般的に見られる傾向は C^{13} の量が少くなる現象で、岩石圏に存在する C とは傾向が異なることがわかる。

Fig. 3. Variation of the C^{12}/C^{13} ratio from various sources (After Ingerson).

C^{12}/C^{13} の測定は精密に行い得るので、それを利用して最近では植物（海棲、陸成を含む）の炭酸同化作用による同位体変動の研究とか¹⁰⁾、地殻を中心とした同位体の地球化学的収支関係などが研究されている¹¹⁾。また水溶液中の C の各種の化合物の一連の無機化学的变化に伴う同位体効果の研究および、水溶液に共存する Mg イオンの影響の研究¹²⁾など、直接間接に海水中に存在する C の同位体比の研究に関連を有する研究が増加しつつある。

海水中の C の同位体変動は比較的少なく、また標準試料も全般的に広く統一されているので、地球化学研究が行い易い。

2.5 N について

比較的測定例の少ない元素である。Dole らは空

気中の O^{18} の測定に際して N^{14}/N^{15} のことにもふれ、4ヶ所の試料について大気の数と大略同じで変動があるにしても 0.02% 以内であると報告している。彼等は深度 2500m までの測定を行い深度による差はないと報告した¹³⁾。海水中の N は硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニア、有機性のものおよび溶存ガスのような形など種々の存在状態がある。それぞれの存在状態における同位体比の測定が、最ものもどかしいが、現在では僅かに Benson らによって、aerobic な形の N についての結果があるだけである¹⁴⁾。大気中の N^{14}/N^{15} に比して海の aerobic な N^{14}/N^{15} は僅かに異なっていると報告している。

Table 3 には、N.B.S. の標準試料について Junk らが測定した値も示す。海水中に溶存するガス量も多く測定精度も高い元素であり、また種々の形で存在するので、地球化学的にも興味の多い元素であるから今後の発展が期待できる。

Table 3. N isotope ratio.

mass No.	14	15
	99.634	0.366
	by Junk et al (1959)	
	(N.B.S. 15)	
Ser water	by Dole et al (1954)	
"	by Benson et al (1961)	
air	by Parwell (1957)	
"	by Hoering (1958)	

2.6 O について

安定同位体地球化学の研究において、最も広い範囲に研究が行われて居り、また古くから利用されてきた元素である。数多くの報告があるが、それらを総合すると Fig. 4 になる。総合する時に共通の標準(参考)試料のあるものはよいが、それが見出せないものもある。後者の場合は図から除去した。また同位体比の表示法をここでは O^{18}/O^{16} の値で示したが、多くの場合 $\delta O^{18} (‰) = \{ (O^{18}/O^{16}) \text{ 試料} / (O^{18}/O^{16}) \text{ 標準} - 1 \} \times 1000$ の式で表示されている。N.B.S. で用意された標準試料は、多くの場合直接的には用いられず、ハワイ近海の海水を利用する傾向がある。海水の値はある範囲の変動が見られるが、岩石圏の値に比べて O^{16} の増加が考えられる。また大気と比較しても同じような傾向がある。陸水との比較においては変動の範囲がやや大きい。この変動は海水の塩分濃度と相関関係があるとされている¹⁵⁾。分析精度の高いことから精密な測定がなされ、海水の移動の研究なども行われている。 O の同位体の炭酸塩-水の間分配を利用して、古代の海水温度の推定も行われてきた¹⁶⁾。この外にも海水を利用して古代気候の変遷の研究などにも利用され

Fig. 4. Variation of the O^{16}/O^{18} ratio from various sources (After Epstein, Emiliani and et al.).

ている¹⁷⁾。Fig. 4 に示した岩石圏の場合、海水と同じように、含酸素鉱物を利用しての生成温度の推定などが行われてるが、試料が主に珪酸塩鉱物であるためにその化学処理法に問題が残っている。また海水中のOについても、 H_2O の形以外に、溶在 O_2 ガス、 HCO_3^- など多くの他の形の存在状態も考えられそれら相互間における同位体比の変遷なども興味ある問題

となろう。

2・7 Mg について

海水中に比較的含有量の多い元素である。Shimaによって得られた値を Table 4 に示す¹⁸⁾。同時に地殻の岩石圏の代表として、G-1, W-1 の標準岩石中のMgの値も示してある。海水の値と地殻の値との間には実験誤差以内で差がない結果である。しかし、海水

Table 4. Mg isotope ratio.

	$25/24 \times 100$	$26/24 \times 100$	
Sea water	12.762 ± 0.03	13.966 ± 0.02	Pacific Ocean, surface
W-1	12.749 ± 0.05	13.965 ± 0.04	Standard rock
G-1	12.748 ± 0.05	13.984 ± 0.03	Standard rock
Plainville	12.714 ± 0.05	13.885 ± 0.02	Stone Meteorite

by Shima (1964)

2・9 S について

海水中の存在状態については、主に SO_4^{2-} の形が、量的に見て重要となる。広範囲の試料についてその結果を総合すると Fig 5 になる²¹⁾。海水の値は極めて変動範囲の小さい事がわかる。 SO_4^{2-} 以外の形で存在すると考えられるものについての結果はない。岩石圏その他の圏との比較においては約 20% ほど S^{34} を濃縮していることになる。これと関連があるが、堆積作用（特に海底における）に伴ない海水中のSがバクテリア（硫酸還元）などによる同位体効果が大きい事が考えられている²²⁾。

2・10 Cl について

から堆積した苦灰岩において苦灰岩化作用に伴う多少の同位体効果が見出せたと Daughtry らは報告している¹⁹⁾。従って、海水よりの堆積に伴う現象を研究するのに便利な元素となる。

2・8 Si について

海水中のSi成分についての報告は未だ行われていない。しかし、Tilles らが、海に生育した生物の骨格中のSiの同位体組成を報告している²⁰⁾。標準試料として、N.B.S. No.28 を用い $\delta = \left\{ \frac{(Si^{30})}{(Si^{28+29})} \right\}_{\text{試料}} \left\{ \frac{(Si^{30})}{(Si^{28+29})} \right\}_{\text{標準}} - 1 \times 1000$ の表示法で、例えば海洋性 Diatoms ($84^\circ F$ 水温, Gulf of Panama, 表面流) が $\delta (‰) = 0.84 \pm 0.2$ とか、Sponge の値などがある。これら海成生物の値は、厳密には生物体中に吸収される時などに同位体効果がなかったとは証明されないで*、直接的な値ではない。従って、Table 1 には除いてある。

* 生物体内で行われる非金属元素の酸化還元反応で、反応系と生成系間に同位体の両分配が行われず、反応の進行と共に見掛けの値が連続的に変化することが、多くの実験によって認められている。バクテリアによるS, Nの例とか炭酸同化作用によるC, Oの変動など有名である。

Fig. 5. Geochemical cycle of sulfur isotope.

Table 5. Cl isotope ratio.

Mass No	35	37	
	75.770	24.229	
by Shields et al (1962)			
	35/37		
	Standard	Sample	
Sea water	3.146	3.142	Atlantic Ocean, Eastern Long Island
Obsidian	3.142	3.150	Obsidian Cliff Wyoming
Gabbro	3.143	3.150	Shelby, North Carolina
Halite	3.125	3.123	New Gulf Salt Dome Texas
mean value=3.13±0.03			
by Owen et al (1955)			
$\delta Cl^{37} = \frac{(37/35) \text{ sample} - (37/35) \text{ standard}}{(37/35) \text{ standard}} \times 1000$			
Standard (N. B. S. no 105)			
	$\delta Cl^{37} (\%)$		
Sea water	+0.07~−0.2	Gulf of Mexico, 7 samples, depth (0-6520 m)	
Sea water	+0.7~0	Pacific Ocean, 8 samples, depth (0-3033 m)	
Halite	0.0		
Granite	−0.1±0.5	Chelmsford	
Obsidian	+0.5±0.5	Lake Co., Oregon	
Gabbro	+0.5±0.5	Iron Mt., Colorado	
Chondrite	−0.4±0.5	Plainview, Texas	
by Hoering et al (1961)			

海水の主要成分の一つで、既に 1920 年代に原子量の決定を行なう際分析が行われていた。Owen らは標準試料として市販品の NaCl (海産)を用い、これと比較して海水の値を得た。岩石圈との比較検討も行われた²³⁾。これらを Table 5 に示す。また Hoering らは N.B.S. の標準試料 (No. 105) を用い δCl^{37} を Table 5 に示す表示で測定を行なった。大西洋の試料は大平

洋の値に比して δ 値が低い傾向がある。また深度によっての変化はあまり見出せない。岩石圈と水圈との比較においてはあまり差はないが、隕石との比較においては海水の方が δ 値が高いことを報告している²⁴⁾。

2・11 K について

K の安定同位体は 39 と 41 である。Brewer らの結果を Table 6 に示す。海水の深度による変動は見

Table 6. K isotope ratio.

Mass No.	39 93.08	40* 0.0119	41 6.91	Sylvite, by Nier (1950)
<hr/>				
	39/41			
Sea water	14.20	surface, off Brown Island		
"	14.20	surface, Pole Pass between Crance Island & Deer Harbor		
"	14.20	surface, Peavince Pass off Blakley Island		
"	14.22	surface, East Sound off Olga Island		
"	14.20	surface, Haro Strait Island		
"	14.20	100 m depth, "		
"	14.21	surface, 25 miles in from Cape Flattery		
"	14.20	185 m depth, "		
"	14.20	200 m depth, 120 miles west of Cape Flattery (48°24'N., 128°01'W.)		
"	14.21	surface, West of Cape Flattery (47°54'N., 126°33' W.)		
"	14.19	2000 m depth, "		
"	14.20	surface, South and West of Cape Flattery (46°39'N., 127°47'W.)		
"	14.20	1000 m depth, "		
"	14.20	2500 m depth, "		
Basalt	14.11	Hawaii, U.S.A.		
Granite	14.24	Colorado, U.S.A.		
Shale	14.25	Wyoming, U.S.A.		
<hr/>				
				by Brewer (1937, 1939)
Sea water	14.06	Gulf of Bothnia		
Orthoclase	14.07			
Leucite	13.96, 14.17			

by Reuterswärd (1956)

Table 7. Ca isotope ratio.

Mass. No.	40	42	43	44	(46)	48	(Devonian limestone)
	96.88	0.655	0.138	2.12	(0.0046)	0.200	
	± 0.05	± 0.006	± 0.002	± 0.04	± 0.001	± 0.006	
	42/40	43/40	44/40	48/40	{ surface water, North Atlantic Ocean (39°01'N., 66°18'W.)		
Sea water	0.00674	0.00141	0.0221	0.00202			
Devonian limestone	0.00676	0.00142	0.0221	0.00202			
Chondrite	0.00677	0.00142	0.0224	0.00208	Homestead		
Achondrite	0.0070	0.00153	0.0229	0.00217	Pasamonte		

by Pinson et al (1957, 1964)

出せず、平均値として K^{39}/K^{41} の値を 14.20 としている²⁵⁾。岩石圏との比較も行われ、海水との間に変動は見出せないと報告している。Reuterswärd も Table 6 の如き結果を報告している²⁶⁾。両報告の間には海水について差が認められるが、共通標準試料がないので、数値の直接比較検討はできない。これらの報告では海棲生物中で同位体効果が期待できるとの結果が得られた。隕石と岩石圏との比較は別の標準試料によって Rik らによって行われたが、差は見出せなかった²⁷⁾。

2・12 Ca について

Ca は海水を中心に地球化学的な輪回を考えると、強く生物の因子を加味して考えねばならない。海水の同位体組成比を Table 7. に示す。これは Pinson らによって得られたもので、岩石圏や隕石との比較においても大きな変動はない²⁸⁾。しかし、生物圏にとり込

まれた場合の同位体効果は期待できるし、特に炭酸塩鉱物の堆積に伴う際の変動などは、S の同位体比による古代海水の組成推定を行う場合と同じように考慮しなければならないと考えられる。

2・13 Fe について

宇宙および地球において存在度の大きい元素であり、地表における存在状態も種々の化合物として考えられるので、形態の変化と共に同位体組成の変動が興味ある対象となる。海水中でも色々な状態が考えられるが、ここでは全鉄としての同位体比を考える。Shima によって得られた結果を Table 8 に示す。岩石圏の値も全鉄の結果である。海水と岩石圏の比較において大きな同位体効果は認められない。しかし Fe の存在状態を個々に比較検討すれば興味ある結果が期待できるであろう。

Table 8. Fe isotope ratio.

	54	56	57	58	
Sea water	6.30 ± 0.06	100	2.32 ± 0.04	0.32 ± 0.01	Pacific Ocean, surface
W-1	6.32 ± 0.04	100	2.33 ± 0.03	0.32 ± 0.01	Standard rock
G-1	6.35 ± 0.08	100	2.34 ± 0.04	0.32 ± 0.02	Standard rock
Canyon Diablo	6.29 ± 0.07	100	2.33 ± 0.03	0.33 ± 0.01	Iron-Meteorite
by Shima (1965)					

2・14 Br について

海水中の Br の同位体について、Cameron らは、Table 9 に示す結果を報告している。彼等は、 $NaBr^{79+}/NaBr^{81+}$ の比として、同位体比を求めた。同時に Br の濃縮している石油鹹水についても求め、海水

Table 9. Br isotope ratio.

Mass No.	79	81	
	50.686	49.314	N. B. S. standard
	79/81=1.02784		
	by Catanzaro (1964)		

	79/81	
Sea water	1.0214	Pacific Ocean
Brine	1.0224	Seurles Lake
"	1.0231	Michigan
by Cameron et al (1955)		

*

Sea water	0.9992	
Brine	0.9988	
"	0.9999	
Carnallite	0.9992	Stassfurt, Germany
Bromyrite	0.9990	Broken Hill, Australia
Sylvite	0.9988	Nebra, Germany

* (79/81) sample/(79/81) reference

by Catanzaro et al (1964)

との比較を行なった³⁰⁾。これとは共通標準がないが、Catanzaro らが、N.B.S. の標準を基として、Table 9 に示す結果を得た³¹⁾。表示の方法は表の中に示してある。Catanzaro の結果では、海水と鹹水との間および含 Br 鉱物との間には大きな同位体変動は認められない。

2・15 Sr について

Sr の同位体は年代決定法に利用されるので、測定の精度が上昇しつつある。古くは Herzog らが海水の値と、鉱物の値を比較し、 Sr^{86}/Sr^{88} について変動はないと報告した³²⁾。その後 Ewald らが、 Sr^{86}/Sr^{88} 、 Sr^{87}/Sr^{88} を海水と含 Sr 鉱物について測定し Table 10 に示す結果を得た³³⁾。海水だけで他の圏との比較は出来ないが、Pinson らは Table 10 の結果を示している³⁴⁾。最近、Faure らによって精しく総合報告された。Table 11 に北太平洋での結果を示す。この表の標準試料を基準として Ewald, Pinson, Gast, Compston らが個々に得た結果を Sr^{86}/Sr^{88} の値で比較換算を行ない、多くの報告を纏める試みをしている。また Faure らが自身の測定結果で岩石圏との同位体変動を比較検討し、風化現象に伴う同位体効果を論じている³⁵⁾。

2・16 Pb について

海水中の Pb 同位体組成の報告は意外に少い。Table 12 に Patterson によって報告されたものを示

Table 10. Sr isotope ratio.

Mass No.	84	86	87	88	Synthetic aluminosilicate by Akishin et al (1956)
	0.58	9.99	7.14	82.29	
	84/88	86/88	87/88	87/86	
Sea water		0.1195		0.718	
Strontianite		0.1194		0.710	Ascheberg Okerkreide by Ewald et al (1956)
Sea water	0.0067	0.1189	0.0845	0.712	North Atlantic Ocean (39°01' N., 66°18' W.) by Pinson et al (1957)

Table 11. Measurements of the isotopic composition of strontium in surface water from the North Atlantic Ocean.

No.	Sr ⁸⁶ /Sr ⁸⁸	Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶	(Sr ⁸⁷ /Sr ⁸⁶) _{corr.}	Remarks
1. Northumberland Staraites Nova Scotia	0.1190	0.7104	0.7092	
2. North Atlantic 39° 01' N, 66° 18' W	0.1189 0.1188	0.7114 0.7112	0.7099 0.7094	
3. Off Delaware Bay, inside Gulf Stream, 38° 36.5' N 72° 09' W	0.1187	0.7112	0.7092	
4. Off Cape Lookout 34°02' N, 75° 41' W	0.1189	0.7107	0.7092	
5. East of Savannah, Ga, in Gulf Stream, 31° 52' N, 77° 18' W	0.1186 0.1186	0.7124 0.7113	0.7100 0.7089	
6. 10 miles NW of Bimini, Bahamas, approx: 26° 0' N, 79° 20' W	0.1189	0.7112	0.7097	
7. 35 miles E of Eleuthera, Bahamas, approx. 25° 0' N, 75° 40' W	0.1195	0.7087	0.7090	
8. Bermuda, 32° 10' N, 67° 27' W	0.1193	0.7100	0.7097	
9. Near Equator 02° 40' N 20° 55' W	0.1198	0.7081	0.7092	
10. Off coast of Liberia, W. Africa, 07° 51' N, 13° 22' W SrCO ₃ , Eimer & Amend lot 492327	0.1183 0.1193	0.7119 0.7088	0.7086 0.7084 ±0.0003(σ)	Nine analyses from December 1962 to August 1963

by G. FUDE, P. M. HUREEY and J.L. POWELL (1965)

す。海水の採水地点は明らかでない³⁶⁾。これ以外には、Patterson ら³⁷⁾および Chow ら³⁸⁾により Mn-Nodule 中の Pb 同位体組成の報告があるが、これは直接海水中の Pb を測定したものでない。Table 12 から、岩石圈や隕石との間の比較検討ができる。この場合、Patterson らによって報告されたものだけであるから相互の比較検討は容易である。しかし、鉛の同位体測定において N.B.S. の標準試料(例えば No. 200b)について多くの研究室で得た結果は一致していない³⁹⁾。年代決定法などによく利用される元素なので問題であろう。最近、海水中に供給される Pb が天然現象によ

るものだけでなく、人工的な供給(例えばガソリン添加物の行動など)も考えられるので、困難な因子が増える傾向である。

2・17 天然放射性同位体について

安定同位体と深い関連のある天然放射性同位体についても、特に海水について興味ある報告が多い。天然放射性同位体は一般に測定法が安定同位体に比して比較的容易であるので、海水研究に際しても数多くの試みがなされる。Table 1 の*印の元素について順次報告する。*T* は宇宙線による核反応(主に $N^{14}(n, t)C^{12}$)で、大気中で生成し、H などと共に海水に供給

Table 12. Pb isotope ratio.

Mass No.	204	206	207	208	
	1.53	22.63	22.68	53.13	(N.B.S. No. 200b)
					by Dibelier (1960)
	204	206	207	208	
Sea water	1.00	19.04	15.69	39.00	Pacific Ocean
Basalt	1.00	18.12	15.45	38.08	Idaho,
Granite	1.00	19.15	15.20	37.37	Ontario, Canada
Meteorite	1.00	9.50	10.36	29.16	Canyon Diablo
"	1.00	19.48	15.76	38.21	Chondrite, Modoc
					by Patterson (1953, 1956)

される。半減期約12年で、比較的短い期間での海水の移動および混合の追跡などに重要な研究の手懸りを与えている⁴⁰⁾。 Be^7 および Be^{10} も、宇宙線によって生成され、海水中に供給される⁴¹⁾。前者はその半減期約53.5日を利用し、ごく短い水圏の追跡子として用いられ、後者は、 2.5×10^6 年の長い半減期を利用して海底沈積物の沈積度などの研究に用いられている⁴²⁾。 C^{14} も宇宙線生成元素 ($N^{14} (n,p) C^{14}$) で半減期約5600年の元素である。 C^{14} は大気中の他の C^{12} , C^{13} と同様に行動すると考えられ、大気中から海水に供給され海水中に存在する。もちろん、(気圏)↔(水圏)の間における C^{12} , C^{13} および C^{14} の同位体効果などは、充分検討されている⁴³⁾。海水中の存在する C^{14} を追跡子とする比較的長期の海水の移動、混合の研究が行われている⁴⁴⁾。 K^{40} については、太平洋の海草の一種に K^{39}/K^{41} の比で、大きな同位体効果のあるものがあり²⁶⁾、これとの関連において同じような傾向が K^{39}/K^{40} および K^{41}/K^{40} について考えられる。 Rb^{87} は K^{40} と同様に年代決定法に利用されている。水圏の値は Brewer らの温泉水のものが古くある。Compston によってオーストラリア近海の海水試料4種についての測定報告がある⁴⁵⁾。 Th^{232} については、同位体の Io および壊変に伴う種々の同位体例えば Ra などが海水および海底堆積物中で行動する際の化学的変化とそれぞれの放射平衡との関連から、深成堆積物の年代測定などに利用されている⁴⁶⁾。 U も年代決定法に重要な元素であるが、海水と海底沈積物との間で、それぞれの U の同位体の壊変元素を用いて、 Th と同様に沈積度の研究などが行われている⁴⁷⁾。 U は Th と共に両方の元素の壊変生成物を適当に組合せて上記のような研究も多く行われている。また、 U の同位体については、風化現象に伴う同位体変動の報告がある⁴⁸⁾。このことは、岩石圏から海水へ供給される U の同位体組成の変動についての模型実験もあり⁴⁹⁾、今後の興味ある問題である。

これ以外にも、 V^{50} , Lu^{176} その他の天然放射性同位

体および人工放射性同位体などの研究を報告すべきだが、ここでは省略する。

3. む す び

以上、海水中に存在する化学元素のうち同位体比の報告のあるものについてのべた。これ以外の元素について、稀ガスは測定の進歩と共に当然報告があるべきであるが、僅かに Goldberg らによって、稀ガス間の溶在量の比についての報告があるだけである⁵⁰⁾。また、含有量が極く微量で化学成分表にも記載されていない稀土類元素の如きものも当然それらの同位体組成は不明である。Table 1 をみると、 Ti , Cr , Zr , Ba などは現在の測定技術をもってすれば分析可能な元素である。

上述してきた同位体比の表は、海水を中心にして主にその安定同位体比について纏めた。これ以外にも元素によっては、報告のあったものもあるが、岩石圏、気圏などと直接比較検討できない報告は除いてある。また1例だけの報告しか見出せない元素であっても、海水の代表として使用した。数多くの報告のある元素については、筆者が代表的と考えるものだけを引用して文献に示した。

ここに示された値は、将来測定法の改良、試料数の増加などで、変化するであろうし、また筆者の努力の不足から多くの見落した文献も多いと考えている。しかし、ここに集めた結果から(岩石圏)→(水圏)への移行に伴う同位体変動よりも、(水圏)→(堆積圏)への移行に伴う変動が大きい傾向が見出せる。この上に(生物圏)の因子が加わると、益々興味ある研究が行い得る。

化学元素の含有量を尺度とした海水の化学成分の表が、古くから、改定を重ねつつも、海の地球化学的研究に、常に一つの指針を与えて来た様に、現在の同位体比の集計を利用して、海水の同位体地球化学の発展に、何らかの貢献を与える余地があるとすれば、望外の喜びである。

文 献

- 1) 東京天文台編“理科年表”地 22 (1965)丸善東京.
- 2) 島 誠, 質量分析, 24号, 173 (1964).
- 3) V.M.Goldschmidt, *J.Chem. Soc.*, 655 (1937).
- 4) R.P.Graham, J.Macnamara, I.H.Crocker and R.B.MacFarlane, *Can. J. Chem.*, 29, 89 (1951)
- 5) G.Boato and H.Craig, *Atti 1 Convegno Geol. Nucleare, Roma*, 22 (1955); G.Edwards, *Nature*, 176, 109 (1955); 1. Friedman, *Proc. 2nd Conf. on Nuclear Processes in Geologic Setting* 1 (1956);
- 6) Makoto Shima and M.Honda, *J. Geophys. Res.*, 65, 2849 (1963).
- 7) A.Parwell, H. von Ubish and F.E.Wickman, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 10, 185 (1956).
- 8) 島 誠, 質量分析, 25号, 7 (1964).
- 9) E.Ingerson, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 64, 301 (1953).
- 10) P.Park and S.Epstein, *Plant Physiology*, 36, 133 (1961).
- 11) H.Craig, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 3, 53 (1953).
- 12) H.G.Thode, M.Shima, C.E.Rees and K.V. Krishnamurty, *Can. J. Chem.*, 43, 582 (1965).
- 13) M. Dole, G. A. Lang, D.P. Rudd and D.A. Zaukelies, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 6, 65 (1964).
- 14) B.B.Benson and P.D.M.Parker, *Deep-Sea Research*, 7, 237 (1961).
- 15) S.Epstein and T.Mayeda, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4, 213 (1953).
- 16) S.Epstein, R.Buchsbaum, H.Lowenstam and H.C.Urey, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 62, 417 (1951).
- 17) C.Emiliani, *J. Geol.*, 63, 538 (1955)
- 18) Makoto Shima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 284 (1964).
- 19) A.C.Daughtry, D.Perry and M.Williams, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 26, 857 (1962).
- 20) D.Tilles, *J. Geophys. Res.*, 66, 3003 (1961).
- 21) 8) に同じ
- 22) H.G.Thode, J.Monster and H.B.Dunford, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 25, 159 (1961).
- 23) H.R.Owen and O.A.Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 898 (1955).
- 24) H.G.Hoering and P.L.Parker, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 23, 186 (1961).
- 25) A.K.Brewer, *J. Am Chem. Soc.*, 58, 370 (1936).
- 26) C.Reuterswärd, *Arkiv Fysik*, 11, 1 (1956).
- 27) G.K.Rik and Yu.A.Shukolyukov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 94, 667 (1954).
- 28) W.H.Pinson, L.F.Herzog, P.A.Anderson and R.F.Cormier, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 68, 1781 (1957); M.M.Backus, W.H.Pinson, L.F.Herzog and P.M.Murley, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 25, 735 (1964).
- 29) 島 誠, 岩石鉱物鉱床学会誌, 53, 228 (1965).
- 30) A.E.Cameron and E.L.Lippert, *Science*, 121, 136 (1955).
- 31) E.J.Catanzaro, T.J.Murphy, E.L.Garner and W.R.Shields, *J. Research, N.B.S.*, 65A, 593 (1964).
- 32) L.F.Herzog, L.T.Aldrich, W.K.Holyk, F.B. Whiting and L.H.Ahrens, *Trans, Am. Geophys. Union*, 34, 461 (1953).
- 33) H.Ewald, S.Garbe and P.Ney, *Z. Naturforsch*, 11a, 521 (1956).
- 34) 28) に同じ
- 35) G.Faure, P.M.Hurley and J.L.Powell, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 29, 209 (1965).
- 36) K.Rankama “*Progress in Isotope Geology*” pp 469 (1963), Interscience, N.Y.
- 37) C.C.Patterson, E.D.Goldberg and M.G.Ingram, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 64, 1387 (1953).
- 38) T.J.Chow and C.C.Patterson, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 68, 1708 (1957).
- 39) F.L.Mohler, *Technical Note*, 51, (1960) N.B.S.
- 40) F.Begemann and W.F.Libby, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 12, 277 (1957).
- 41) J.R.Arnold and H.Ale. Al-Salih, *Science*, 121, 451 (1955).
- 42) J.R.Merrill, E.F.X.Lyden, M.Honda and J.R. Arnold, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 18, 108 (1960).
- 43) H.Craig, *J. Geol.*, 62, 115 (1954).
- 44) H.Craig, “*Earth Science and Meteoritics*” pp 103 (1963), N.Holland Pub., Amsterdam.
- 45) W.Compston and R.T.Pidgeon, *J. Geophys. Res.*, 67, 3493 (1962).
- 46) E.Piccotto and S.Wilgain, *Nature*, 173, 632 (1954).
- 47) J.N.Rosholt, *Bull. Geol. Soc. Am.* 68, 1788 (1957).
- 48) J.N.Rosholt, E.L.Garner and W.R.Shields, *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper*, 501-B, B 84 (1964).
- 49) I.P.Koshelev and N.G.Syromyatnikov, *Fzvest. Akad. Nauk Kazahl, SSR, Ser Geol.* no. 3, 73 (1961).
- 50) R.Bieri, M.Koide and E.D.Goldberg, *Science*, 146, 1035 (1964).