

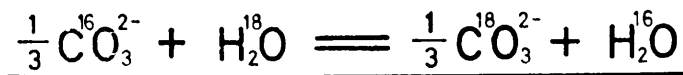
水温変化と酸素同位体比*

堀部純男** 大場忠道*** 新妻信明***

I 緒 言

UREY (1947) は種々の分子間における同位体の分配に関して熱力学的考察を行い、分子間の同位体分離を理論的に算出した。彼は酸素の安定な同位体 (O^{16} , O^{17} , O^{18}) のうち、重酸素 (一般には O^{18} を意味する) が水と炭酸イオンとの間では炭酸イオン中に多く存在すること、また、その存在の程度が温度によって変化することを示し、炭酸塩中の重酸素濃度の値が地質学的温度計に成り得る可能性のあることを指摘した。その後、UREY 門下のいわゆるシカゴグループの人達によって炭酸塩温度計法に伴ういくつかの基礎的問題が次々に解決され (McKINNEY ら, 1950; McCREA, 1950; EPSTEIN 1953), かなりの精度で古水温の推定ができるようになった。

生物が炭酸カルシウムを分泌して殻を形成する時、その殻の炭酸カルシウムは水中の炭酸イオンが周囲の水と平衡状態のもとで取り入れられて作られるものである。すなわち、炭酸イオンと水分子の間で酸素の同位体交換反応が平衡状態に達している時、重酸素は質量の最も大きい分子 ($C^{18}O_3^{2-}$) に選択的に濃集する (第1図)。それは各分子の振動エネルギーがこの系の全自由エネルギーを最小にするように同位体の分配を支配するからである。その分配される割合 (平衡定数, K) は温度により異なり、温度が高くなる程



$$K = \frac{(C^{18}O_3^{2-} / C^{16}O_3^{2-})^{1/3}}{H_2O^{18} / H_2O^{16}}$$

| Workers | K at 0°C | K at 25°C | $\frac{\Delta K}{\Delta T} / ^\circ C$ |
|--------------------|----------|-----------|--|
| Epstein (1951) | 1.025 | 1.021 | 0.000196 |
| Urey et al. (1951) | 1.022 | 1.018 | 0.000176 |
| Thorley (1961) | 1.018 | 1.014 | 0.000152 |

第1図 炭酸イオンと水との間の酸素原子の交換反応, 平衡定数とその温度変化

1に近づく。その平衡定数の温度勾配は理論的にいくつか報告されている (第1図)。このことから、炭酸塩からなる生物遺骸に含まれる重酸素濃度を0.1パーミルまで正確に測定すれば、その生物が生息していた当時の水温を0.5°Cの精度で求めることができる。しかし、理論的に算出されたそれらの温度勾配は、酸素同位体を含む分子の振動エネルギーが正確に判っていない現在、近似的な値である。したがって、炭酸塩温度計法によって古水温を求めるには、実験的に炭酸塩中の重酸素濃度と温

* Relationship between water temperature and oxygen isotopic ratio

** Yoshio HORIBE 東京大学海洋研究所海洋無機化学教室

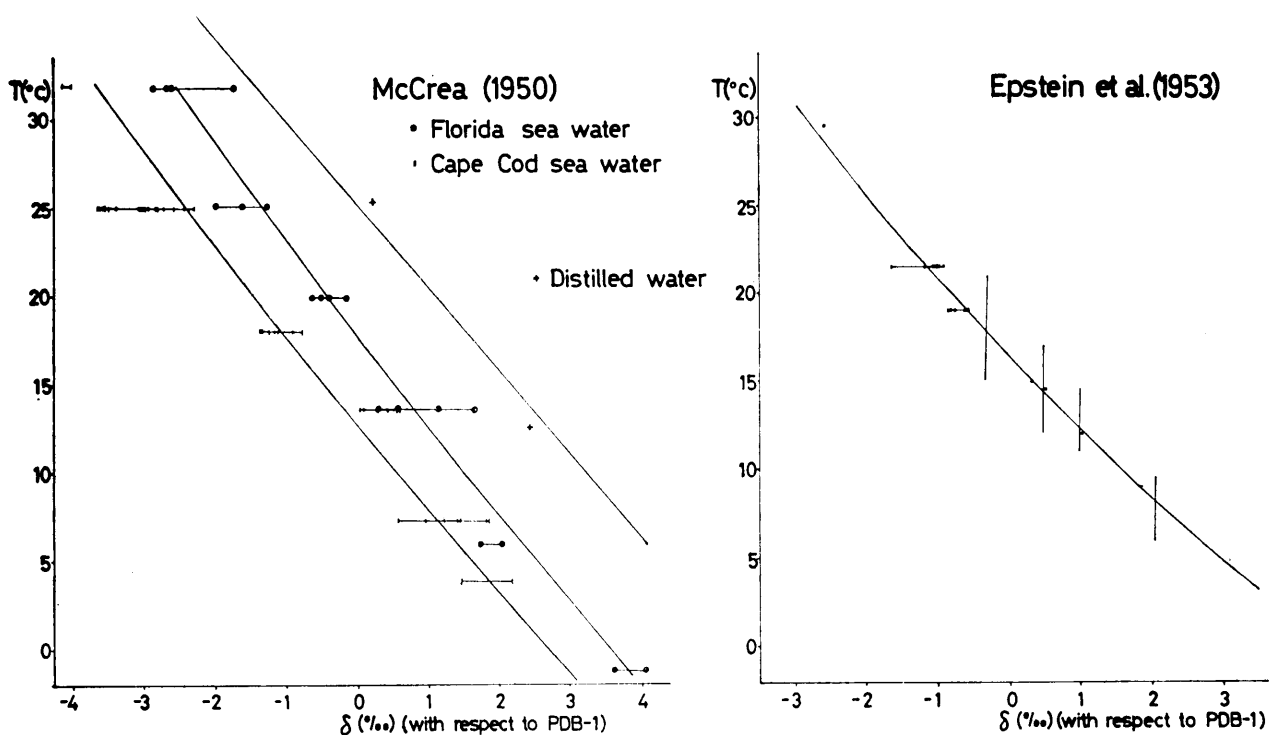
*** Tadamichi OBA, Nobuaki NITSUMA 東北大学理学部地質学古生物学教室

度との関係（温度スケール）を求め、それに基づいて決定しなければならない。

Ⅱ 従来の温度スケール

炭酸塩中の重酸素濃度と温度との関係は McCREA (1950) や EPSTEIN ら (1953) によって求められたが、現在では後者の温度スケールが広く使われている (EMILIANI, 1966; BOWEN, 1966)。

McCREA (1950) は蒸留水および海水 (Cape Cod および Florida 沖から採取した海水) を溶媒として炭酸塩を無機的に合成し、それぞれ温度スケールを得た (第2図)。しかし、



第2図 従来の温度スケール

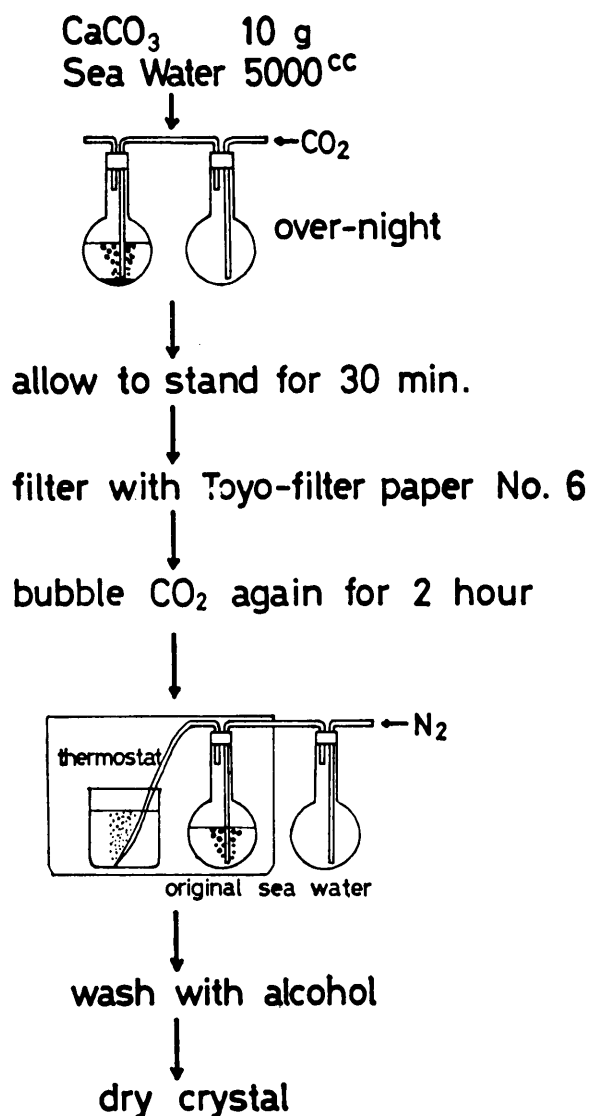
彼が用いた海水は塩分濃度がそれぞれ著しく異なる (Cape Cod, $S=32.2\%$; Florida 沖, $S=36.7\%$)。また、海水の重酸素濃度の報告がなされておらず、Cape Cod の海水の重酸素濃度を平均海水のそれより0.75パーミル低いと仮定しているに過ぎない。また、同一温度で合成した炭酸塩中の重酸素濃度の測定値にはばらつきが大きく (平均0.65パーミルのばらつき)、しかもその原因についてはよく判っていない。

一方、EPSTEIN ら (1953) は生育温度が判っている生物の炭酸塩の殻を使って温度スケールをさらに検討した (第2図)。しかし、彼らの測定のうち恒温槽で成長した貝殻に基くものはわずかに3件 (19°C , 21.5°C , 29.5°C) に過ぎず、他の大部分は季節による温度変化が $5^{\circ}\text{C}\sim 6^{\circ}\text{C}$ もある場所に棲む貝殻から得られたものである。EPSTEIN らが得た温度スケールの勾配は McCREA (1950) が求めたものと異なる。

以上のように、従来の温度スケールには種々の問題点が含まれていた。

Ⅲ 炭酸カルシウムの合成実験

筆者らは前節で述べた問題点を再検討し、より正確な温度スケールを求めるために、次のような炭酸カルシウムの合成実験を行った。合成方法は北野(1962)に従って、海水*および蒸留水を使ってそれぞれ無機的に行った(第3図)。



第3図 炭酸カルシウム合成手順

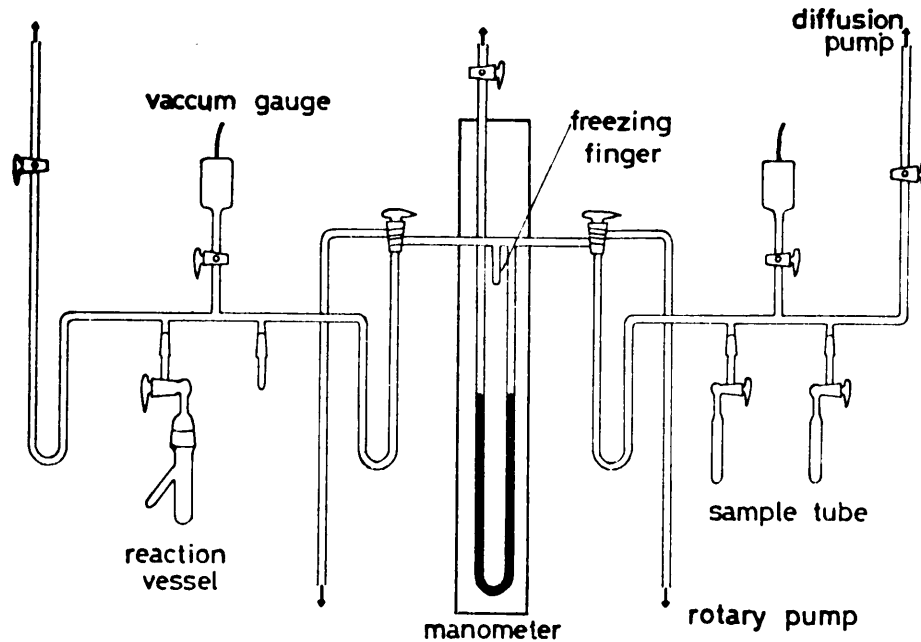
約5ℓの海水(または蒸留水)に特級の炭酸カルシウム試薬10gを懸濁させて、24時間炭酸ガスを流して炭酸カルシウムに過飽和な炭酸塩一重炭酸塩溶液を作った。この溶液を30分間放置した後、上透み液500ccをビーカーに取り、東洋ろ紙6番でろ過した。ろ液を望みの温度(±0.1℃)にした恒温槽に入れ、窒素ガスを0.3ℓ/分の割合で流すと、炭酸カルシウムの沈澱を促進し、その温度で酸素同位体平衡に達した炭酸カルシウムを析出させることができた。得られた沈澱物をアルコールでよく洗い、乾燥後デシケーターに入れて保管した。実験は3℃から30℃まで約5℃間隔に行った。

Ⅳ 反 応

乾燥した炭酸カルシウムの粉末試料20mgを枝付き反応ビンに取り、その枝ビンには無水リン酸3ccを入れて真空に引いた後、精密恒温槽(25.00±0.01℃)の中で反応させた。発生した炭酸ガスを24時間恒温槽に入れた後、炭酸ガス抽出装置(第4図)にかけて精製分離した。溶

媒についても同様に、窒素ガスを流す前後でそれぞれ1cc採集し、それらを恒温槽の中でそれぞれ5ccの炭酸ガスと同位体平衡にした。そして24時間恒温槽に入れた後、炭酸ガス抽出装置にかけた。

* 海水は中部北太平洋(22°00.8'N, 132°07.6'E)の表層海水(塩分濃度 34.8‰)を用いた。



第4図 炭酸ガス抽出装置

反応ビンを取付けた炭酸ガス抽出装置を十分に排気した後、第4図左端のU字管を液体窒素で冷却して、反応ビン中に発生した炭酸ガスを凝縮させ、そこに凝結しなかったガスは拡散ポンプで除去した。次に液体窒素を四塩化炭素・クロロホルム・ドライアイスの混合液に置き換えて、そのU字管に水蒸気を留め、別のU字管を液体窒素で冷却することによって炭酸ガスだけを移動させた。このような操作で炭酸ガスを精製し、マンメーターで圧力を測定後、サンプル管に移した。

得られた純粋な炭酸ガス試料を UREY—NIER 型の同位体比質量分析計 "PANDORA" (堀部, 1966) にかけて、炭酸カルシウム中の重酸素濃度および溶媒中の重酸素濃度を1試料につき10回ずつそれぞれ測定した。測定値はその平均を標準平均海水 (SMOW) の重酸素濃度からの偏差として与えられる。

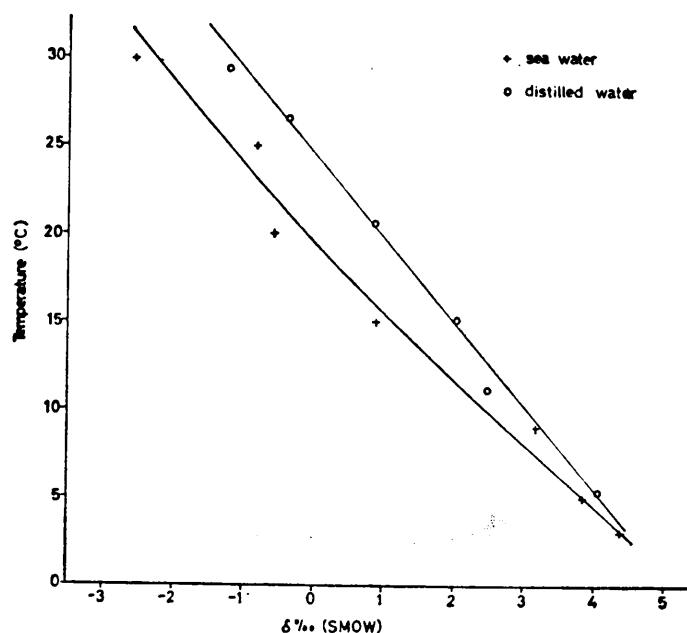
$$\delta O^{18} = \left(\frac{O^{18}/O^{16} \text{ サンプル}}{O^{18}/O^{16} \text{ SMOW}} - 1 \right) \times 1000$$

(単位: パーミル)

V 結 果

合成した炭酸カルシウム中の重酸素濃度から溶媒中の重酸素濃度 (窒素ガスを流す前後で測定した2回の平均値) の差を求め、各温度についてプロットすると第5図のようになる。その結果、炭酸イオンと水分子との間で酸素同位体平衡が成り立っている時、その平衡定数は温度によって異なり、温度が高い程小さいことがわかった。また、海水と蒸留水を使った場合には、測定値を結ぶ曲線 (温度スケール) は異なり、蒸留水の場合の方が一定温度では常に高い重酸素濃度を与え、温度勾配もやや急であることが判明した。今回

の蒸留水に基く曲線は McCREA (1950) が蒸留水を使って求めたものとよく一致する。一方、海水を使って得られた曲線は、McCREA (1950) が無機的に求めたものより、むしろ EPSTEIN ら (1953) が炭酸塩の遺骸を使って求めた曲線に平行し、それよりわずか 0.5 パーミル濃い重酸素濃度を与えた。しかし、McCREA (1950), EPSTEIN ら (1953), 筆者らの測定値は三者ともかなりのばらつきが見られる。



第5図 温度スケール

これらの原因に関して、合成された炭酸カルシウムの電子顕微鏡による観察とX線回折を行った結果、筆者らが蒸留水を使って合成した炭酸カルシウムはかならず vaterite

から成るのに対して、海水を使って合成したものは calcite と aragonite の混晶から成ることが判明した。また、EPSTEIN ら (1953) が用いたものと同属の炭酸塩の殻を有する生物 (第1表) は aragonite または aragonite と calcite の混晶から成ることも判った。

以上のことから、海水と蒸留水を使って求めた曲線が相互に一致しない原因は炭酸カル

第1表 現生産貝類の殻の結晶形

| 学 名 | 産 地 | 殻 の 結 晶 形 |
|--|--------|---------------------|
| <i>Haliotis (Nordoites) discus</i> REEVE | 宮城県気仙沼 | aragonite + calcite |
| <i>Mytilus edulis</i> LINNÉ | 宮城県気仙沼 | aragonite + calcite |
| <i>Labiostrombus japonicus</i> (REEVE) | 和歌山県白浜 | aragonite |
| <i>Macoma incongrua</i> (v. MARTENS) | 和歌山県串本 | aragonite |

(東北大学理学部地質学古生物学教室野田浩司氏鑑定による)

シウムの結晶形の相違—すなわち、原子間隔の違いに基く平衡定数の相違—によって説明され得る。同様に、McCREA (1950), EPSTEIN ら (1953), 筆者らが海水を使って求めた曲線が相互に一致せず、また、測定値がばらついている原因は aragonite および calcite の含有率の違いに基くものと考えられる。さらに、それは用いた海水の塩分濃度 (特に Mg^{2+} の含有量) や炭酸カルシウムの沈澱速度の違いによるものと推察される。

今後、炭酸カルシウムの結晶形 (aragonite および calcite) ごとの温度スケールを詳

細に研究する予定であるが、さし当り、筆者らが海水を使って求めた温度スケールに基いて古水温を推定することにする。

VI 謝 辞

本研究を行うに当り、御助言・御助力をいただいた東北大学理学部地質学古生物学教室の浅野清教授、金谷太郎助教授、東京大学海洋研究所海洋無機化学教室の重原好次助手、小倉信子技官に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- BOWEN, R. (1966), Paleotemperature analysis, *Methods in geochemistry and geophysics. Elsevier Co.*, 265 p., 35 text-figs., 26 tabs.
- (1966), Oxygen isotopes as climatic indicators. *Earth Sci. Rev.* vol. 2, no. 3, p. 199—224, 1 text-fig., tab. 1.
- EPSTEIN, S. *et al.* (1953), Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, vol. 64, p.1315-1326, 9 text-figs., 7 tabs.
- 堀部純男 (1966), 軽元素の同位体比測定法. 質量分析, 14巻, 3号, 113-120頁, 7図, 5表.
- (1967), 海洋における安定同位体の二, 三の問題. うみ, 日仏海洋学会誌, 5巻, 1号, 59-66頁, 6図, 3表.
- (1967), 古代海水温度の測定. 第四紀研究, vol. 6, no. 4, 180-185頁, 5図, 1表.
- KITANO, Y. (1962), A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. *Chem. Soc. Japan Bull.*, vol. 35, no.12, p. 1980-1985, 4 text-figs., 4 tabs.,
- and HOOD, D. W. (1962), Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. *Jour. Oceanog. Soc. Japan*, vol. 18, no. 3, p. 35-39, 1 text-fig., 3 tabs.
- 北野 康 (1967), 古代海水の化学組成と温度—貝殻物質からの推定—. 科学, 37巻, 7号, 366-372頁, 11図, 4表.
- McCREA, J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, p. 849-857, 5 text-figs., 11 tabs.
- McKINNEY, C.R., McCREA, J. M., EPSTEIN, S., ALLEN, H. A., and UREY, H. C. (1950), Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Inst.*, vol. 21, no. 8. p. 724-730, 7 text-figs., 1 tab.
- UREY, H. C., (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.*, Part 1, p. 562-581, 16 tabs,