

天然における 安定同位元素の片寄り

まえがき

放射性同位元素の壊変の利用は いろいろの地質現象の絶対年代を決定することを可能にしているが 安定元素の同位元素組成の天然における片寄りもまた地質学に新しい光明をもたらし その発展をうながしている。

日本列島は硫黄資源にめぐまれ また 多くの火山からはたえず硫黄化合物が放出されている。そこで この硫黄に同位元素地質学のスポットをあててみよう。

原子番号 92 のウラン元素 Uが ^{234}U ^{235}U ^{238}U の三同位元素からなるように 多くの元素はいくつかの同位元素の集りである。ここでは一元素を構成する同位元素の存在比を考えてみよう。

ウランの三同位元素はそれぞれの半減期 (^{234}U : 2.52×10^5 年 ^{235}U : 7.53×10^8 年 ^{238}U : 4.49×10^9 年) をもって原子核壊変を行い 新しい核種に変わっていくから長い地質年代の間にはウランの同位元素組成は著しく変わっているはずである。

第1表は ^{235}U と ^{238}U の存在比を計算によって求めたものである。

第1表

	現在	20億年前	40億年前	60億年前	80億年前
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	1/139	1/27	1/5.2	1/1	5.2/1

この表からわかるように 地球創生の当初は ^{235}U と ^{238}U がすべて同程度に存在していたこと 従って ^{235}U の原子核壊変が地球発展史上にあたえた寄与の大きいことが推察される。

このように放射性元素の同位元素組成は地質年代の間に著しく変るものであるが さて 手もとの原子量の表をみてみよう。表には原子量が4けたないし6けたの精度でのっているが その脚註に次のように記載されて

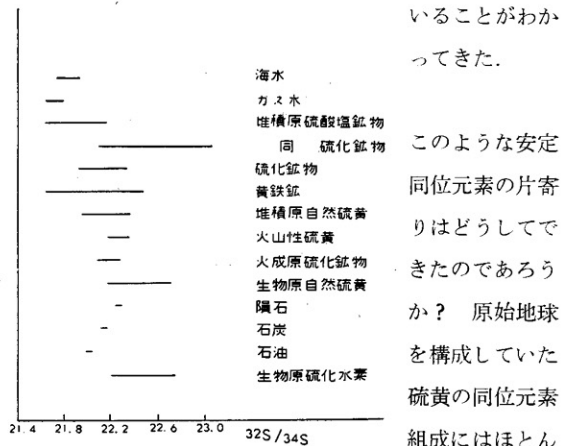
いることに気がつく。

「硫黄の原子量は 自然界における同位元素のひん出度が変動するために 32.066 に対し ± 0.003 の変動範囲を与える」

天然の硫黄は安定な四同位元素からなり その存在比は $^{32}\text{S} : ^{33}\text{S} : ^{34}\text{S} : ^{36}\text{S} = 95.1 : 0.74 : 4.2 : 0.016$ であるが 世界各地産のいろいろの物質の硫黄を材料にして同位元素組成を測定してみると 材料によって組成が違っていることがわかってきた。

こうして 1951年に上記の脚註は The Commission on Atomic Weights of the International Union of Pure and Applied Chemistry によって付け加えられたものである。なお その後の研究によって硫黄同位元素の存在比は 第1図のように物質の種類によって特長のあ

る片寄りをして いることがわかってきた。



第1図 天然における硫黄の同位元素組成の片寄り

このような安定同位元素の片寄りはどうしてできたのであろうか? 原始地球を構成していた硫黄の同位元素組成にはほとんど片寄りはなかつたが 長い地質年代の間には硫黄が地球の地殻や水圏生物圏を輪廻している際に その同位元素組成に片寄りがでてきたものと考えられる。

片寄りをつくる直接の原因としては 酸化還元交換等の化学反応 生物代謝 凍結 沈殿 溶解 蒸発 昇華 拡散その他の化学的 物理的条件が考えられる。

ここでは 硫黄の同位元素組成の片寄りに 長い地質

年代におこった自然現象がどのように反映されているかを内外の論文によって紹介してみよう。

原始地球の硫黄の同位元素組成

現在 地球に突入してくる隕石中の硫黄の同位元素組成は T. Seaborg, I. Perlman, H. Brown, A. V. Trafimov 等によると $^{34}\text{S} : ^{33}\text{S} : ^{32}\text{S} = 4.57 : 0.80 : 100$ であって どの隕石もほとんど一致したもので片寄りはない。

隕石 (Troilite) の生成する条件で同位元素組成がよく均一となり 一たん隕石が生成してからは酸化還元反応もなく もちろん生物代謝による片寄りも生ぜず ただ隕石相互の衝突による発熱および太陽近辺を通過した際の放射による温度上昇が わずかな片寄りを生じたかも知れない。とにかく 原始地球の硫黄は 隕石に等しい同位元素組成で 隕石のように片寄りはなかったと考えてよいであろう。

第 2 表 隕石の $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$

隕 石	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	
Cannon Diabro	22.20	22.22
Waterville	22.20	
Toluca	22.24	
El Toba	22.23	

海水中の硫黄

原始硫黄の多くは現在でもなお地球の内部に硫化物の層を作っていると考えられるが 一部は地殻上を輪廻し

ている (岩石中に含まれ 鉱床を作り 動植物の必須成分となり……)。そのような輪廻の一段階として 海水中に硫酸イオンとして貯えられている。

原子価の小さい硫黄と大きい硫黄が共存すると 大きいほうに重い同位元素が交換反応によって濃縮してることが知られているが 鉱床や岩石中の低原子価の硫黄が風化されて 水圏・生物圏を輪廻し海にいたるまでには酸化されて最高原子価をもつに至るので 海水は著しく重い同位元素を濃縮している。

第 3 表 海水の $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$

	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$
Greenland Sea	21.74
Resolute Bay Arctic Ocean	21.73 21.71
Herring Core. Canada Atlantic Ocean	21.70
29°23'N 129°35'W (海表面)	21.84
(深度 2,500m)	21.88
31°49.5'N 125°58'W (海表面)	21.87
(深度 2,500m)	21.91

海洋によって また同一場所では深度によってわずかではあるが 組成に相違のあることが見だされてきた。

今後資料の蓄積がすすむにつれ海洋学の発展に大きな

第 4 表 火山性自然硫黄

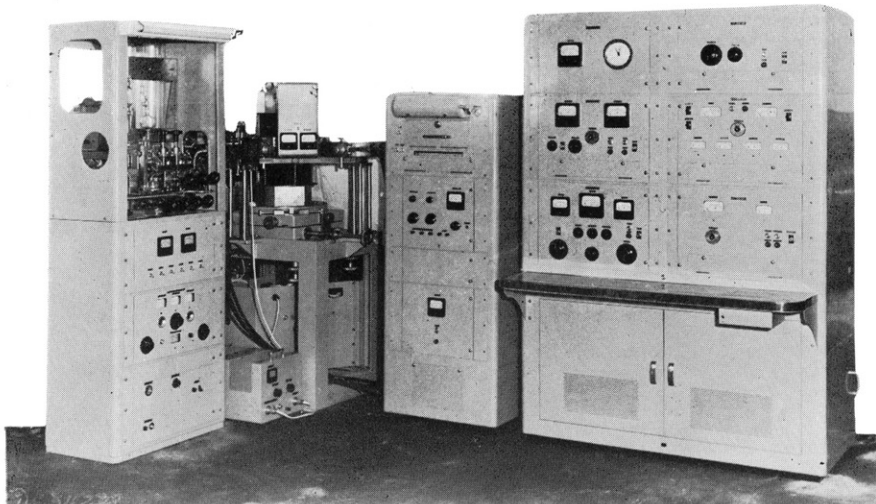
	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$
Grande Soufriere Crater. W. Indies	22.16 ~ 22.18
Nagusi Valley. New Hebrides	22.30
Portes de l'Enfer. Italy	22.30

寄与をもたらすことが期待される。

火山性自然硫黄

火山から放出される物質中には初生物質 すなわち地球内部から初めて地上に現われる物質も含まれていると考えられるが 硫黄の同位元素はどのようになっていようか。

第 4 表に示すように原始硫黄に近い組成をもっている。



質 量 分 析 計 (日立製作所製 RMU-5 型)

硫 化 鉱 物

硫黄は鉄・銅・鉛・亜鉛その他の金属と硫化物鉱床を作って多量に存在する。第5表はこのような硫黄の組成の一部である。

第5表 硫化物の硫黄組成

		$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	温 度
Pyrite	Rhode Island, U.S.A.	22.35	
	Tilly Foster Mine, U.S.A.	22.46	
	Joplin, U.S.A.	22.07	
	Gilman, U.S.A. (微粒)	22.20	235°C
	(粗粒)	22.28	185°C
	Zalatana, Rumania (微粒)	22.16	210°C
	(粗粒)	22.23	135°C
Pyrrhotite	Stillwater, U. S. A.	22.17	
Chalcopyrite	Gilman, U. S. A.	22.21	

黄鉄鉱・黄銅鉱等については日本 アメリカ カナダ ソ連等で研究が行われてきたが硫黄の同位元素組成は鉱床の生成時代とは一応無関係のように見える。

鉱床が生成した温度を知ることは言うまでもなく鉱床の成因を考える上に重要な問題である。硫黄の同位元素組成は鉱床の生成にあずかる化学反応の温度に支配されるはずであるから逆に同位元素組成を測定し温度を知ることができるのではないかと期待される。残念なことに現在このころみは完全には成功はしていないが第5表のGilman (U. S. A.) および Zalatana (Rumania) 両鉱山の黄鉄鉱について生成温度と同位元素組成の間に明瞭な規則性のあることが見い出されてきた。この事実は今後研究がすすむにつれ地質温度計として同位元素組成が利用されるようになり得ることを示している。

生物の代謝作用

第6表 天然ガス井産 塩水中の硫黄 ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$)

	H_2S	SO_4^{2-}
Dorchester, Ont. Canada	22.71	21.74
Tilsonburg, Ont. Canada	22.18	21.72
Port Ryserssee, Ont.	22.40	21.65
Port Stanley, Ont.	22.22	21.59

硫黄同位元素組成の片寄りを生ずる最も大きなものと

して生物の代謝作用が考えられる。

第6表は天然ガス付随水の硫酸イオンがバクテリアによって還元され H_2S となる際におこる同位元素組成の片寄りを示したものである。硫化水素が著しく軽くなっていることがわかる。

堆積原硫化物の

同位元素組成に現われた年代効果

第7表は いろいろの地質時代に堆積した水成岩中に含有される硫化物の同位元素組成を年代順にならべたものである。堆積の時代が古いほど $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ の比がきわめて明瞭に漸減していることがわかる。このことを Thode 等は片寄りが急速に大きくなり始めたのは7.5億~8.0億年前であるが そのころ生物が出現し急激に発展しはじめたと考えた。この堆積原硫化物の年代効果についてはカナダ ソ連 アメリカ 三学派のにぎやかな論戦がくりひろげられている。

第7表 堆積原硫化物の硫黄同位元素組成の年代効果

		年 代	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$
Marcasite.	Cambridge, England	80×10^6 年	22.95
Marcasite.	Lancaster, Tex, U. S. A.	80	22.67
Deshayesite	France	50	22.90
Cardioceras concretion	England	140	22.82
Pyrite	Canada	230	22.38
pyrite	Newfoundland	250	22.51
Pyrite	England	250	22.45
Pyrite	Canada	250	22.32
Pyrite	Canada	300	22.31
Pyrite	U. S. A.	330	22.34
Pyrite	U. S. A.	360	22.30
Pyrite	Canada	500~600	22.16
Pyrite	Canada	500~600	22.10
Pyrite	Canada	750~850	22.11
Concretion, Mc Intyre Mine.	Canada	1500	22.08

む す び

地質調査所においても つとに同位元素組成の研究による資源調査 地質現象の解明等が計画され準備されてきたがいよいよ質量分析計および実験室等の購入・整備等がすすみ 近い将来に同位元素地質学の第1歩がスタートされようとしている。 (技術部 地球化学課)