

南極ドライバレー地域の塩湖の水の酸素同位体組成について

加 藤 喜 久 雄*

 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Activity Ratio at 0°C of Salt Water of Don Juan Pond and Lake Bonney, Dry Valleys, Antarctica

Kikuo KATO*

Abstract: The oxygen isotope ratio determined from CO_2 equilibrated isotopically with the water sample provides the oxygen isotope activity ratio of the water sample. The solution of certain salts causes the oxygen isotope activity ratio to differ from the concentration ratio of the water sample. These effects are expected to increase with decreasing temperature. The oxygen isotope ratio is usually determined from CO_2 equilibrated at 25°C with water. The salt water in the Dry Valleys, Antarctica is not assumed to register the oxygen isotope ratio determined at 25°C . So, the oxygen isotope ratio of the salt water was determined at 0°C . The $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ isotope fractionation factor determined at 0°C is 1.0459. Using this value, the oxygen isotope ratio of salt water of Don Juan Pond and Lake Bonney at 0°C was determined. The oxygen isotope ratio at 0°C is fairly different from that at 25°C and the difference varies greatly according to the kind of salt.

要旨: $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 酸素同位体交換平衡を用いた酸素同位体比の測定法は、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 濃度比を与えるものではなく、その活量比を与えるものである。その $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 活量比は、塩類溶液では測定温度により異なる。南極ドライバレー地域の塩湖の水が、通常の測定に用いられる 25°C での $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 活量比を示すのは特例であり、 0°C 以下での活量比を示すのが通常である。そこで、塩湖の水について 0°C での活量比を求めた。そのために、 0°C における $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 酸素同位体分別係数を測定した結果は、1.0459であった。この値を用いてドンファン池とボニー湖の水について 0°C における $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 活量比を測定した。その結果、 0°C における活量比は 25°C における活量比とは異なり、その差異は塩類の種類により大きく違うことが明らかになった。

1. はじめに

試料水と酸素同位体平衡にした炭酸ガスの酸素同位体比の測定から、試料水の酸素同位体比を決定する方法（たとえば、EPSTEIN and MAYEDA, 1953）は、 ^{18}O と ^{16}O の濃度比を与

* 名古屋大学水圏科学研究所. Water Research Institute, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464.

えるものではなく、その活量比を与えるものである。この $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 酸素同位体交換平衡を用いる酸素同位体比測定法により決定した塩類溶液の水の酸素同位体比は、溶液の塩類の種類と量により不変であるとは限らない (FEDER and TAUBE, 1952; TAUBE, 1954; SOFER and GAT, 1972)。それゆえ、通常の測定に用いられている 25°C での $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 安定同位体交換平衡を用いた、塩湖の水の安定酸素同位体比の測定値については、そのもつ意味をよく考えねばならない。 25°C で求めた ^{18}O と ^{16}O の活量比が、濃度比や低温で求めた活量比と同じなのか、あるいは大きく異なるのかをあらかじめ検討しておく必要がある。 25°C と低温で測定した活量比のあいだに大きな差異があるとなれば、南極ドライバレー地域の塩湖の水が、 25°C における $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 酸素同位体交換平衡を用いて測定した活量比を示すのは特例ということになる。そこで、これらの塩湖の水の 0°C における活量比を求めた。

2. 酸素同位体組成の測定

EPSTEIN and MAYEDA (1953) の方法を一部修正した方法で、酸素同位体組成を測定した。試料水と酸素同位体平衡にした炭酸ガスの $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を、名古屋大学理学部地球科学教室の Varian Mat CH-7 質量分析計を用いて測定した。測定結果は、次式のように、標準海水 (SMOW, CRAIG, 1961) からの $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の千分偏差 (‰) で表す。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{試料}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準海水}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準海水}}} \times 1,000$$

測定誤差は $\pm 0.2\text{‰}$ である。

3. 結果と考察

0°C における塩湖の水の酸素同位体組成を求めるためには、 0°C における $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 酸素同位体分別係数 (α_0) が必要である。 25°C における酸素同位体分別係数 (α_{25}) については、信頼できる値

$$\alpha_{25} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2,25}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O},25}} = 1.0407$$

が COMPSTON and EPSTEIN (1958) と O'NEIL and EPSTEIN (1966) によりえられているので、次のようにして α_0 を求めることができる。

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_{25}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2,0}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O},0}} \cdot \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O},25}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2,25}}$$

$$= \frac{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,0}}{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},0}} \cdot \frac{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},25}}{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,25}}$$

同一の蒸留水については、誤差内で

$$1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},0} = 1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O},25}$$

だから
$$\frac{\alpha_0}{\alpha_{25}} = \frac{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,0}}{1 + 10^{-3}\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,25}}$$

となり、 α_{25} が既知なので同一の蒸留水について、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,25}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2,0}$ を測定すれば α_0 が求まる。その結果は、

$$\alpha_0 = 1.0459$$

で、BOTTINGA and CRAIG (1969) の 1.0461 よりわずかに小さくなっている。これは、BOTTINGA and CRAIG (1969) が蒸留水と塩素量 19% の食塩水について求めた値の平均値を用いているためである。この $\alpha_0 = 1.0459$ を用いて、南極ドライバレーのドンファン池、ボニー湖で採取した水の $\delta^{18}\text{O}_0$ を測定した。その結果を表 1 に示す。表 1 には同時にそれらの水の $\delta^{18}\text{O}_{25}$ の測定結果も示した。

$\delta^{18}\text{O}$ は前述のように、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の活量比から求めたものであり、濃度比から求めたものについては $\delta^{18}\text{O}_c$ で示すことにする。この $\delta^{18}\text{O}_c$ 値を求める方法として、SOFER and GAT (1972) による実験式を用いて、 $\delta^{18}\text{O}_{25}$ の値から $\delta^{18}\text{O}_c$ の値を計算する方法がある。この実験式により求めた $\delta^{18}\text{O}_c$ 値が、真に天然の塩湖の $\delta^{18}\text{O}_c$ 値であるという確証はないが、一つの目安を与えるものとして表 1 に示した。

表 1 に示された結果について注目すべきことは、塩湖の水の $\delta^{18}\text{O}_0$ と $\delta^{18}\text{O}_{25}$ の値にかな

表 1 南極ドライバレー、ドンファン池とボニー湖の水の化学組成。25°C と 0°C における $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 活量比 ($\delta^{18}\text{O}_{25}$, $\delta^{18}\text{O}_0$), $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 濃度比 ($\delta^{18}\text{O}_c$)

Table 1. Chemical compositions, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ activity ratio at 25°C ($\delta^{18}\text{O}_{25}$) and 0°C ($\delta^{18}\text{O}_0$) and concentration ratio ($\delta^{18}\text{O}_c$) of salt water of Don Juan Pond and Lake Bonney, Dry Valleys, Antarctica.

	sp.gr.*	Cl*	K*	Ca*	Mg*	$\delta^{18}\text{O}_{25}$	$\delta^{18}\text{O}_0$	$\delta^{18}\text{O}_c$
Don Juan Pond		g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	‰	‰	‰
Pond water	1.245	170.6	0.1	84.8	1.8	-12.9	-11.6	-12.0
Paddle water	1.364	178.1	0.2	129.4	2.3	-13.4	-10.1	-11.8
Lake Bonney								
26 m in depth	1.177	141.6	2.7	1.3	25.0	-26.0	-32.5	-25.1
22 m in depth	1.168	135.1	2.3	1.3	25.0	-27.9	-33.4	-27.0

* Determined by Microanalysis Section, Water Research Institute, Nagoya University.

りの差異があり、その差異は溶存塩類の種類により大きく影響されていることである。CaCl₂ 溶液といってもよいドンファン池の水の $\delta^{18}\text{O}_0$ 値は、 $\delta^{18}\text{O}_{25}$ 値より大きくなっているのに比し、MgCl₂ が主な溶存塩類であるボニー湖の水の $\delta^{18}\text{O}_0$ 値は、 $\delta^{18}\text{O}_{25}$ 値より小さくなっている。 $\delta^{18}\text{O}_0$ 値と $\delta^{18}\text{O}_c$ 値との差異は、ドンファン池の水では $\delta^{18}\text{O}_0$ 値と $\delta^{18}\text{O}_{25}$ 値との差より小さくなっているのに、ボニー湖では逆に大きくなっている。

水の起源を考えるとときなどに、 $\delta^{18}\text{O}_c$ 値が参考になることもあるが、天然の現象の多くは活量依存性を示し、 $\delta^{18}\text{O}$ 値の方が有意のことが多い。ということになると、これらの塩湖の水が、通常測定されている $\delta^{18}\text{O}_{25}$ 値を示すことがあるのかということが問題になる。南極ドライバレー地域の塩湖の水が、25°C 付近での現象に係わることは特例であって、多くの場合は 0°C 付近、あるいはそれ以下での現象に係わっている。このような 0°C 付近での現象を検討し、0°C 以下での現象を推察するためには、 $\delta^{18}\text{O}_0$ 値が有意な情報を提供するであろう。

4. ま と め

H₂O-CO₂ 酸素同位体交換平衡を用いた酸素同位体比の測定法は、¹⁸O/¹⁶O 濃度比を与えるものではなく、その活量比を与えるものである。天然の多くの現象は活量依存性を示すので、¹⁸O/¹⁶O 活量比は有意な情報を与えてくれる。その活量比は、塩類溶液では測定温度により異なる。南極ドライバレー地域の塩湖の水が、通常の測定に用いられる 25°C での ¹⁸O/¹⁶O 活量比を示すのは特例であり、0°C 以下での活量比を示すのが通常である。そこで塩湖の水について 0°C での活量比を求めた。そのためには、0°C における H₂O-CO₂ 酸素同位体分別係数が必要である。その測定結果は 1.0459 であった。この値を用いて、南極ドライバレー地域の塩湖、ドンファン池とボニー湖の水について 0°C における ¹⁸O/¹⁶O 活量比を測定した。その結果、0°C における活量比は 25°C における活量比とはかなり異なり、溶存塩類の違いが大きく影響していることが明らかになった。

なお、本研究にあたり、酸素同位体組成の測定にご協力いただいた名古屋大学理学部の小穴進也、中井信之、水谷義彦の各氏、試料の採取にご協力いただいた千葉工業大学の鳥居鉄也氏、大阪市立大学医学部の和栗修氏、および適切な助言をいただいた名古屋大学水圏科学研究所の北野康氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- BOTTINGA, Y. and CRAIG, H. (1969): Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water and isotopic composition of marine atmospheric CO_2 . *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 285–295.
- COMPSTON, W. and EPSTEIN, S. (1958): A method for the preparation of carbon dioxide from vapor for oxygen isotope analysis. *Trans. Am. Geophys. Union*, **39**, 511–523.
- CRAIG, H. (1961): Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, **133**, 1833–1834.
- EPSTEIN, S. and MAYEDA, T. (1953): Variation of O^{18} content of water from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213–224.
- FEDER, H. M. and TAUBE, H. (1952): Ionic hydration: an isotopic fractionation technique. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1335–1339.
- O'NEIL, J. O. and EPSTEIN, S. (1966): A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.*, **71**, 4955–4961.
- SOFER, Z. and GAT, J. R. (1972): Activities and concentration of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **15**, 232–238.
- TAUBE, H. (1954): Use of oxygen isotope effects in the study of hydration of ions. *J. Phys. Chem.*, **58**, 523–528.