

新潟大学積雪地域災害研究センターにおける 水試料の酸素同位体比測定

渡部直喜*・柚原雅樹*・佐藤 修*・鈴木将之**・中川 勉***

Oxygen isotope determination for water samples
at Research Institute for Hazards in Snowy Areas, Niigata University.

by

Naoki WATANABE, Masaki YUHARA, Osamu SATO, Masayuki SUZUKI
and Tsutomu NAKAGAWA

(Abstract)

Oxygen isotope ratios for water samples have been measured on a Micromass PRISM mass spectrometer in the Research Institute for Hazards in Snowy Areas, Niigata University since 1997 by carbon dioxide equilibration technique. Water sample of 0.2ml in a 1.5ml glass vial is equilibrated with carbon dioxide gas at 40°C. Water and carbon dioxide gas are attained to isotope equilibration after 4.5 hours. Measurements of 514 times for NGT-2 (a standard of our laboratory) gave the precision of ± 0.11 per mill.

Keywords : water samples, oxygen isotope ratio, carbon dioxide equilibration technique, mass spectrometer

キーワード : 水試料, 酸素同位体比, 二酸化炭素平衡法, 質量分析計

1. はじめに

1950年代に質量分析計を利用して水分子を構成する酸素・水素の同位体比の測定が可能となった。これらの同位体比をトレーサーとして利用した地下水の研究は1960年代に開始された。食塩等の人工トレーサーを用いた調査に比して、天然の同位体トレーサーは短期間に広い地域の地下水循環を把握できる点で優れている。1970年代後半から1980年代になると、測定精度の向上と測定技術の普及によって、同位体トレーサーを利用した地下水調査が盛んに行われるようになった。

地すべり・崩壊・土石流といった斜面災害の発生は地下水の挙動と密接に関係している。斜面災害の多発する山地・丘陵地の水文地質条件を知る上で、地下水・湧水の酸素・水素同位体は重要な情報を提供してくれる。積雪地域災害研究センターにおいても、平成8年度末に安定同位体比測定用質量分析計(英国Micromass社製, PRISM)が設置され、翌年の平成9年7月頃より本格的に測定を開始した。当センターにおける水試料の酸素同位体比測定について簡単に報告する。

*新潟大学積雪地域災害研究センター(Research Institute for Hazards in Snowy Areas, Niigata University)

**新潟大学大学院自然科学研究科(Graduate School of Science and Technology, Niigata University)

***新潟大学理学部地質科学科(Department of Geology, Faculty of Science, Niigata University)

2. 酸素同位体比の測定方法

水試料の酸素同位体比測定は、水-二酸化炭素の酸素同位体交換法で行っている。この方法は、水の酸素同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) を直接測定する代わりに、水と同位体交換平衡にある二酸化炭素について測定し、その値から間接的に同位体比を求める方法である (Cohn and Urey, 1938; Epstein and Mayeda, 1953)。水-二酸化炭素の酸素同位体交換法の詳細については、酒井・松葉谷 (1976) や Gonfiantini (1981) を参照していただきたい。この方法は装置や操作が単純なため、現在ほとんどの研究室で採用されており、前処理の簡略化や測定の自動化が試みられてきた (例えば、千葉ほか, 1985; 吉田・水谷, 1987など)。当センターに導入された安定同位体比測定用質量分析計 (以下, Micromass PRISM) には, MultiPrepと称する自動前処理装置が装備されている。これによって、水試料の酸素・水素同位体比及び炭酸塩試料の炭素・酸素同位体比については、試料の前処理・精製から検出器への導入・測定、さらには δ 値の計算に至るまで全自動で行われる。しかし、水試料の酸素同位体比測定において、MultiPrepによる自動前処理方法に一部欠陥があり、実際は後述の方法で前処理を行っている。

3. 前 処 理

3-1. 水試料の導入

二酸化炭素と水を同位体交換させるための容器として、外径13mm、高さ29mm、容積約1.5mlのガラス製バイアルを使用する。水試料200 μl をピペット (ギルソン社製) に採り、バイアルに入れる。直径9.0mmの穴がくり抜かれたバイアルのネジブタに直径11.5mmのシリコンセプタムと直径12mmのKEL-Fセプタムを取り付ける (ネジブタを閉めた際には、KEL-Fセプタムがバイアルと密着する形となる)。ピンセット等で軽く押しながら、ネジブタに入れた2つのセプタムを密着させる。

3-2. 二酸化炭素ガスの導入

二酸化炭素ガスを充満させたグローブバッグ内において、水試料の入ったバイアルのネジブタを閉め、バイアル内に二酸化炭素ガスを封入する方法を採用している (以下、グローブバッグ法)。グローブバッグ法は、一度に多数の試料を処理することができ、特別な技術の習得も必要なく、作業は非常に簡便である。容積約45 ℓ のポリエチレン製グローブバッグ (Instruments for research and industry社製, X-27) はプラスチックチューブ (TYGON社製, R-3603) で二酸化炭素ガスボンベと連結させる。二酸化炭素ガスは液化炭酸 (高純度炭酸ガス (99.999%)) を使用している。グローブバッグに試料の入ったバイアルとセプタムを取り付けたネジブタを入れ、グローブバッグ内の空気をエアポンプ (イワキ製) で排気する。排気後、二次圧0.6~0.8 kgf/cm^2 でグローブバッグ内へ二酸化炭素ガスを送り、充満したらエアポンプで排気する。こうした二酸化炭素ガスの導入と排気を3回繰り返すことで、グローブバッグ内はほぼ完全に二酸化炭素ガスに置換される。4回目の二酸化炭素ガスの導入後、二酸化炭素ガス雰囲気バイアルのネジブタを閉めることで、バイアル内部に二酸化炭素ガスを封入する。バイアルは、シリコンセプタムがドーム状にわずかに盛り上がる程度にネジブタを締めることで密栓される。二酸化炭素ガスの封入後、バイアルをグローブバッグから取り出す。

4. 平衡到達時間

二酸化炭素ガス封入後のバイアルは、アルミニウムブロック恒温槽に取り付け、 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で水-二酸化炭素の酸素同位体交換反応を行う。バイアルを恒温槽に取り付けてから後の酸素同位体比の時間変化を図-1に示した。同位体交換平衡は出発時から4.5~5時間程度で到達していると考えられる。当センターでは、Micromass社が推奨する8時間の平衡時間を採用しているので、同位体交換平衡は測定精度内で成立しているとみなせる。

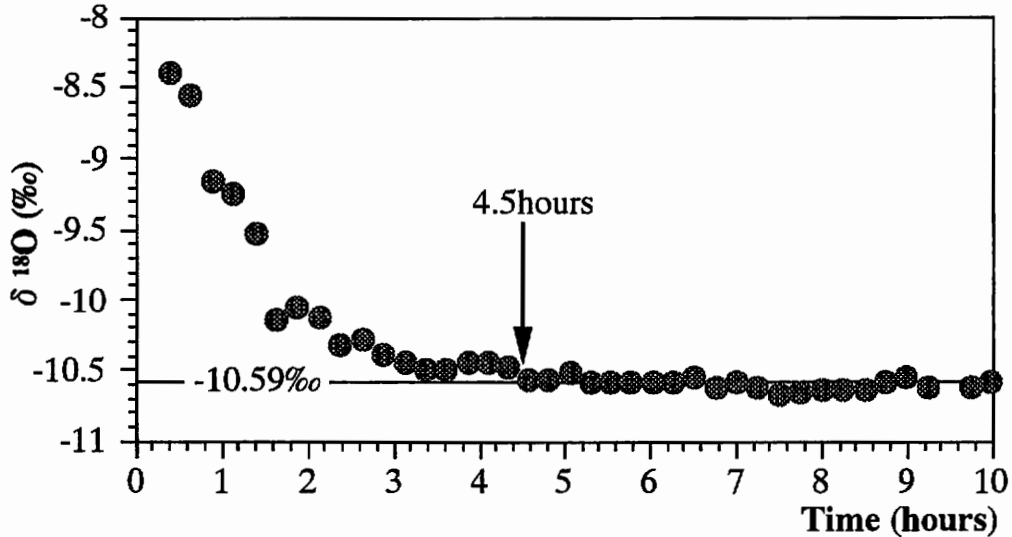


図-1 研究室標準試料 (NGT-2) の酸素同位体比測定における $\delta^{18}\text{O}$ 値の経時変化と平衡到達時間

5. 測定の実際

Micromass PRISMはパソコンと通信ケーブルで連結されており、起動・停止、測定及び装置の焼きだしなど、すべて操作性の良いソフトウェアで管理されている。水試料の酸素同位体比測定についても専用の測定モードがソフトウェアに用意されている。 $\delta^{18}\text{O}$ 値の計算に必要な二酸化炭素の ^{13}C 、 ^{17}O に関する補正 (Craig, 1957) や水-二酸化炭素の同位体分別係数などの数値はあらかじめ選択あるいは入力しておけばよい。したがって実際は、リファレンスガスの導入、ソフトウェア上での操作による最適ピーク位置の決定、測定試料数や試料名の入力・変更などの手間だけで、バイアルを恒温槽に取り付けてから測定結果のプリントアウトまで全自動である。

設定した平衡時間 (8時間) に達すると、ニードルがセプタムを貫通し、バイアル内の二酸化炭素ガスが真空ラインに導入される。約 -80°C に冷却されたトラップで水蒸気を補集し、二酸化炭素が精製されると、リファレンスガスと試料ガスのイオンビームの強度 (電流) がバランスされ、測定が開始される。この間、測定結果のプリントアウトまでに要する時間は、一試料あたり約15分である。

6. 研究室標準試料

NBS-18及びNBS-19を基準物質として、リファレンスガスの炭素及び酸素同位体比を測定した結果、それぞれ $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -26.91\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = -20.48\text{‰}$ であった。このリファレンスガスの炭素及

び酸素同位体比を対照させることで、未知試料の $\delta^{18}\text{O}$ 値が自動的に計算される。しかしながら、リファレンスガスをラインに導入する度毎に、さらには導入後、ガス量を調節するために一部切り離す際にも同位体分別によって、わずかながら同位体比が変化する可能性がある。

一般に未知試料の酸素同位体比測定は、IAEAのSMOWスケールにおける $\delta^{18}\text{O}$ 値が既知である標準試料を各研究室で用意し、これを基準として未知試料の $\delta^{18}\text{O}$ 値を求める方法が広く行われている。当センターでも標準試料（NGT-2：新潟市水道水から作った蒸留水）を用意し、その $\delta^{18}\text{O}$ 値を神奈川県温泉地学研究所において検定していただいた。NGT-2の $\delta^{18}\text{O}$ 値はSMOWスケールで -10.59% である。当センターでは5～10個の未知試料に1個の割合でNGT-2を調整している。NGT-2の測定値の平均を -10.59% に補正する係数を求め、未知試料の酸素同位体比算出に用いる。

7. 測定精度

複数人の実験者による70回の測定に用いたNGT-2の $\delta^{18}\text{O}$ 値を求め、その度数分布をヒストグラム（図-2）に表した。データ数は $N=514$ である。図-2がほぼ正規分布を示しているとみなし、測定精度（ 2σ ）を計算した。その結果、当センターのルーチン測定における $\delta^{18}\text{O}$ 値の測定精度は、 $\pm 0.11\%$ であった。検出器の感度その他の微調整を常に実施するなどルーチン毎に測定条件を整え、特定の実験者が測定を行えば、さらに測定精度は向上するであろう。しかし、多くの研究室がそうであるように当センターにも専門のオペレーターは在籍していない。当センターのような応用分野の研究では、前処理・測定の実験力や質量分析に関する知識に個人差のある複数の実験者が、自らすべての操作を行い、ある程度の測定精度で迅速に多数の試料を測定する必要がある。今回得られた測定精度（ $\pm 0.11\%$ ）は、水試料の酸素同位体比測定における一般的な測定精度（ $\pm 0.1\%$ ）と比べても遜色のない結果である。

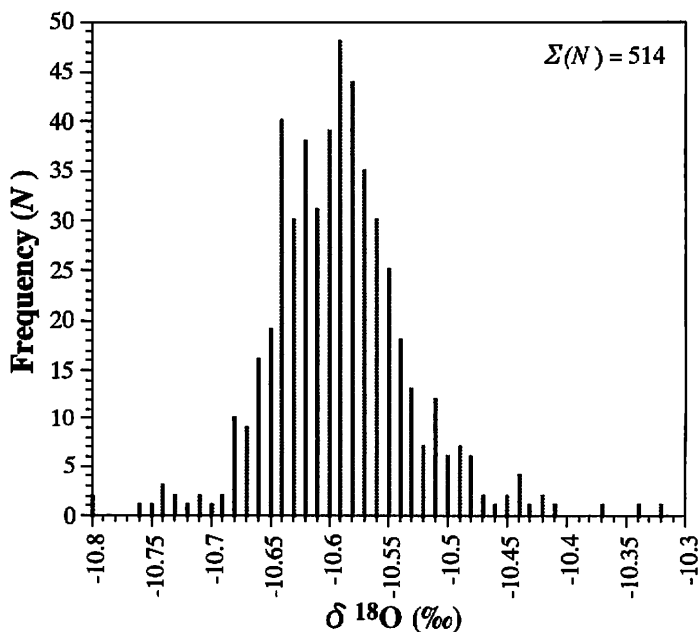


図-2 研究室標準試料（NGT-2）の酸素同位体比測定における $\delta^{18}\text{O}$ 値の度数分布を示すヒストグラム

岡山大学固体地球研究センターの研究室標準試料 (MSA-06) 及び富山大学理学部の研究室標準試料 (SEA, BLEND, DOME) を分けていただき、測定を行った。結果を表-1に示す。MSA-06, SEA, BLENDの測定結果は、平均値、精度ともに許容できる範囲内にある。しかしながら、非常に小さい $\delta^{18}\text{O}$ 値を持つDOMEは、平均値こそ既知の値と同じであったものの、測定結果はやや分散していた。非常に小さい $\delta^{18}\text{O}$ 値を持つ試料に対しては、イオンビームを大きく設定するなど、測定条件の変更が必要となるであろう。また、小さい $\delta^{18}\text{O}$ 値の測定専用の研究室標準試料を用意する必要がある。

Samples	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	
	This report	Other laboratory
MSA-06	-8.24±0.05 (2 σ , N = 8)	-8.22 (Okayama Univ.)
SEA	-1.37±0.09 (2 σ , N = 8)	-1.39 (Toyama Univ.)
BLEND	-25.24±0.08 (2 σ , N = 8)	-25.25 (Toyama Univ.)
DOME	-53.26±0.15 (2 σ , N = 8)	-53.26 (Toyama Univ.)

表-1 他大学研究室標準試料の測定結果

現在、当センターでは斜面災害に関連して、山地・丘陵地の地下水・湧水を中心に測定を行っている。日本列島における地表水・浅層地下水の $\delta^{18}\text{O}$ 値はおよそ-5‰~-13‰の範囲にある (Mizota and Kusakabe, 1994)。上記の測定結果を踏まえると、山地・丘陵地の地下水・湧水の測定に関する限り、当センターにおいては信頼性の高い測定結果が得られるものと考えられる。将来的には、極端に $\delta^{18}\text{O}$ 値の小さい試料 (極域の雪氷試料など) や逆に大きい試料の測定を行う機会も予想される。こうした試料の測定に関する精度等についても今後検討を行い、別に報告する予定である。

謝 辞

富山大学理学部の佐竹洋教授には日頃より測定に関する多くのご助言・ご教示をいただいている。佐竹洋教授並びに岡山大学固体地球研究センターの日下部実教授には、貴重な研究室標準試料をご提供いただいた。神奈川県温泉地学研究所の石坂信之主任研究員並びに板寺一洋研究員には、当センター研究室標準試料の酸素同位体比の検定をしていただいた。(株)丸文の井野敏行氏と英国Micromass社のDarren Hewitt氏には技術面でのお世話になっている。以上の方々にご心より感謝申し上げます。

文 献

- 千葉 仁・酒井 均・安武正敏 (1985) 水試料の酸素同位体比の自動測定. 岡山大学温泉研究所報告, 第56号, 27-34.
- Cohn, M. and Urey, H. C. (1938) Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. *Journal of American Chemical Society*, **69**, 679.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**, 133-149.
- Epstein, S. and Mayeda, T. (1953) Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **4**, 213-224.
- Gonfiantini, R. (1981) Determinations of the oxygen isotope composition of natural waters. In "Stable isotope hydrology" (Gat, J. R. and Gonfiantini, R. eds.), IAEA, Vienna.
- Mizota, C. and Kusakabe, M. (1994) Spatial distribution of δD - $\delta^{18}\text{O}$ values of surface and shallow ground waters from Japan, south Korea and east China. *Geochemical Journal*, **28**, 387-410.
- 酒井 均・松葉谷治 (1976) 安定同位体比の測定法. "新実験化学講座10宇宙地球科学" 日本化学会編, 丸善, 東京.
- 吉田尚弘・水谷義彦 (1987) 水試料の酸素同位体比測定の簡略化. 地球化学, 第21巻, 83-90.