

## イオウ同位体比分析法の比較検討と 同位体比標準物質の検討

柳沢文孝・三好 正・上田 晃・酒井 均

岡山大学温泉研究所熱水地球化学部門

(1982年12月28日受付)

### 序 論

イオウ化合物の同位体組成 ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) は物質の生成条件 (温度, pH, 濃度,  $f_{\text{O}_2}$ , 起源物質等) を反映することから, 生成環境を推定する手段の一つとして用いられている. 質量分析計によるイオウ同位体比の測定には  $\text{SO}_2$  ガスを用いることが一般的であり, 試料からの  $\text{SO}_2$  の抽出法については, 酒井, 松葉谷 (1976) に詳しく述べられている.

我々の研究室では, イオウ化合物を  $\text{Ag}_2\text{S}$  に変換し, これを  $\text{Cu}_2\text{O}$  を用いて  $\text{SO}_2$  に酸化する“ $\text{Cu}_2\text{O}$  法”を用いてきた. しかし近年, 熱水反応実験が行なわれるようになり得られる試料は微量化している. このため微量の試料から  $\text{SO}_2$  を抽出でき, また質量分析計による同位体比分析の自動化に適する新しい抽出法の開発が試みられてきた. YANAGISAWA and SAKAI (1983) は, HAUR et al. (1973) の方法の改良を試み,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  の混合物を真空中で加熱して  $\text{SO}_2$  を得る方法を開発した. 一方, 岩石中のイオウについては, UEDA and SAKAI (1983) が岩石と木羽試薬 (スズ強リン酸) を真空中で反応させ, 岩石中の硫酸塩イオウ, 硫化物イオウ及び炭酸塩を各々  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  として分離抽出する方法を確立した.

本研究室のイオウ同位体比の測定は, 日立製 Mckinney 型質量分析計 RM-6RS で行なわれ, 測定された試料数は, 1969~1982の間に6700余にのぼっているが, 標準試料についての検討は充分にはなされていない. 本報の目的は, 新しく開発した抽出法と従来の方法を総説し, これらの方法を用いて測定された標準試料の同位体比を比較検討することにある.

イオウ同位体比の測定は, 未知試料の同位体比の標準試料に対する千分率偏差の形で求められ, 次式で定義される  $\delta$  値で表現される.

$$\delta^{34}\text{S} = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{CDT}}} - 1 \right) \times 1000$$

(%:パーミル)

ただし,  $R = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  で, CDT は標準物質の Cañon Diablo 鉄隕石中の troilite である. 一般にイオウ同位体比の測定は,  $\text{SO}_2$  ガスとして測定される. このためみかけの同位体比  $R_{66}$  は質量数 66 と 64 の 2 つのイオンビームの強度比,  $R_{66} = P_{66}/P_{64}$  で表わされる. ここで  $P_{64}$  は  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$  イオンによるが,  $P_{66}$  は  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$  と  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$  の二種類のイオンによる. したがって,  $R_{66}$  は次式で表わされる.

$$R_{66} = R_{34} + 2R_{18}$$

ここで  $R_{34}$  及び  $R_{18}$  は,  $\text{SO}_2$  の  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  と  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  を示す. 次にみかけの  $\delta_{66}$  は次式で定義される.

$$\delta_{66} = \{ (R_{66})_x / (R_{66})_{\text{ST}} - 1 \} \times 1000 \quad (\%)$$

ただし, X と ST は各々未知試料と標準試料を表わす. 以上の二式より, 次式がえられる.

$$\delta_{66} = \frac{(R_{34})_{\text{ST}} \{ \delta^{34}\text{S} + 2(R_{18})_{\text{ST}} \delta^{18}\text{O} / (R_{34})_{\text{ST}} \}}{(R_{34})_{\text{ST}} + 2(R_{18})_{\text{ST}}}$$

ここで  $\delta^{18}\text{O}$  は, 標準試料ガスに対する未知試料ガスの  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比の千分率偏差を示す.  $2R_{18}/R_{34}$  は天然試料ではおよそ 0.09 であることから, 次式のように変換される.

$$\delta^{34}\text{S} = 1.090\delta_{66} - 0.09\delta^{18}\text{O}$$

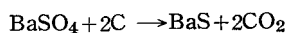
このことから, イオウ同位体比の測定の再現性を  $\pm 0.1\%$  以下にするためには,  $\text{SO}_2$  の持つ  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比を  $\pm 1\%$  以内に統一しておく必要がある.

## SO<sub>2</sub> 抽出法

### (1) Cu<sub>2</sub>O 法

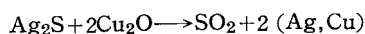
原理：硫化物と Cu<sub>2</sub>O を混合してイオウ同位体比測定用の SO<sub>2</sub> を得る方法は, FRITZ et al. (1974) および ROBINSON and KUSAKABE (1975) によって報告されている。

この方法では得られたイオウの試料を一度 BaSO<sub>4</sub> に変換する。これをグラファイトと混合し、窒素気流中 900 °C で加熱すると、BaSO<sub>4</sub> はグラファイトと次式のように反応して BaS と CO<sub>2</sub> を生じる。



生じた BaS を水に溶かし、硝酸銀と反応させて Ag<sub>2</sub>S の沈澱を得る。

次にこの Ag<sub>2</sub>S と Cu<sub>2</sub>O を 1:2 の割合 (重量比) で混合し、真空中で 800 °C に加熱し、次の反応により SO<sub>2</sub> を得る。



装置：本法で使用する装置を Fig. 1 に示す。装置は図の右より、反応管 (RT1, RT2), 電気炉 (E1, E2), ガストラップ (T1, T2), ガスの体積測定装置 (VM), ピラニー真空計 (P1, P2), 及びサンプルチューブからなる。また A~J, SC は、ストップコックを示す。

操作方法：30~100 mg の BaSO<sub>4</sub> を約 2 倍量のグラファイトと混合し、石英ガラス管 (外径 9 mm, 長さ 25 mm) に入れ両端を石英綿で封ずる。これを石英ガラス製の反応管 (外径 22 mm, 長さ 700 mm) に入れ窒素で充分置換した後 900 °C で 2 時間加熱する。その後窒素気流中で放冷し、混合物をろ紙上に移し直ちに熱湯を注ぐ。可溶性の BaS は溶けてろ紙を通り過剰のグラファイトはろ紙に残る。ろ液は過剰の硝酸銀溶液 (0.1 Mol/l 溶液, 5~15 ml) に流し込み Ag<sub>2</sub>S の沈澱を得る。これをヒーター上で加熱し熟成させる。その後石英綿を詰めたロートでろ過し、乾燥して保存する。

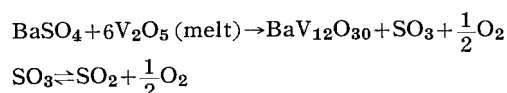
Ag<sub>2</sub>S 25 mg と Cu<sub>2</sub>O 50 mg をメノウ乳鉢で充分混合し、石英ガラス管 (外径 9 mm, 長さ 25 mm) に入れ両端を石英綿で封じる。これを Fig. 1 に示した装置の RT1 に入れそのうしろにプッシャー (鉄芯の入った石英ガラス管) をおく。A を通して数分間排気しながらその場で予熱し、Ag<sub>2</sub>S や Cu<sub>2</sub>O に含まれている水等を排気する。その後 800 °C に保った炉心部へプッシャーを用いて押し入れる。このとき A, B, D は閉じた状態で C を

開く、また T1 は液体空気で冷しておく。Ag<sub>2</sub>S が完全に SO<sub>2</sub> に酸化されるのに要する時間は 2~5 分程度である。生じた SO<sub>2</sub> は T1 に捕集される。このとき液体空気に捕集されないガスが相当量発生するので、試料を炉の高温部にそう入した 2 分後から D を徐々に開き、ゆっくり排気する。次に C を開閉して新たな SO<sub>2</sub> の発生がないことを P1 で確認した後 C, D を閉じる。このとき T1 には SO<sub>2</sub> とともに試料に含まれていた水及び CO<sub>2</sub> も捕集されている。そこで水と SO<sub>2</sub> を分離するため T1 を液体空気からアセトンスラッシュ (アセトン+液体空気: -95 °C) に置き換える。SO<sub>2</sub> は気化して水と分離される。ここで SO<sub>2</sub> が完全に気化し終るのに数分必要である。気化した SO<sub>2</sub> は E を開いてあらかじめ液体空気で冷した T2 に捕集し、体積を測定後、サンプルチューブに移し、同位体比の測定に供する。SO<sub>2</sub> 中に多量の CO<sub>2</sub> が存在する場合には、T1 における水と SO<sub>2</sub> の分離の前に n-ペンタンスラッシュ (-131 °C) を使用して CO<sub>2</sub> を排気した後、アセトンスラッシュに代えて水と SO<sub>2</sub> を分離するようにする。

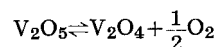
ここで使用した Cu<sub>2</sub>O は、まず市販の CuO 粉末を空气中で 900 °C に保持した後、放冷して 600 °C に保つ。この操作を 2, 3 度くりかえして、CuO 中の有機物を取り除く。その後真空中で 800~900 °C に一昼夜加熱して Cu<sub>2</sub>O に変換した後、真空中で放冷する。このようにして作られた Cu<sub>2</sub>O (赤かっ色) はデシケーター中に保存されるが、徐々に酸化されて、一部が CuO に変化するので、数ヶ月に一度真空中で再加熱する必要がある。また SO<sub>2</sub> の同位体比分析の際、SO<sub>2</sub> 中の <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 比が大きく影響する (前項参照)。そのため一連の未知試料及び標準試料から SO<sub>2</sub> をつくる際は <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O 比の等しい Cu<sub>2</sub>O を使用する必要がある。

### (2) BaSO<sub>4</sub> 熱分解法

原理：本法は、BaSO<sub>4</sub> を V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> と混合して真空中で加熱することにより、SO<sub>2</sub> を得るものである。この際 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は一種の融剤の役目をしており、BaSO<sub>4</sub> の分解温度を 600 °C まで低下させる。反応式は次の様に示される。



試料中の酸素分圧 (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の平衡で規制される。



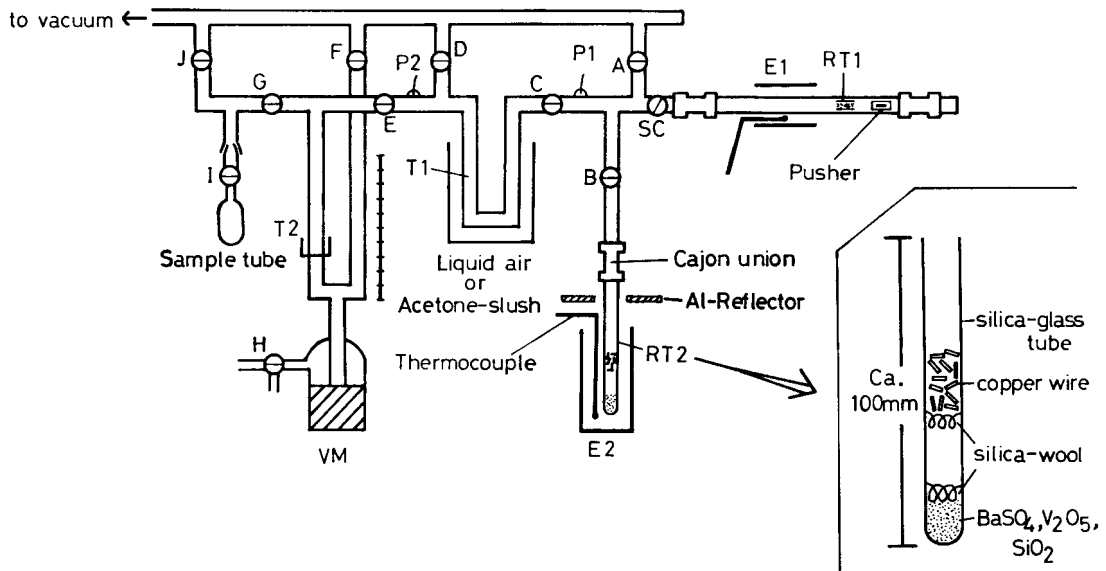
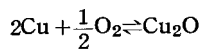


Fig.1 : The vacuum line for the preparation of  $\text{SO}_2$  by  $\text{Cu}_2\text{O}$  combustion and thermal decomposition of  $\text{BaSO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  mixture.

RT1, RT2 : reaction tubes, E1, E2 : electric furnaces, T1, T2 : gas traps, VM : constant volume mercury manometer with a cup for liquid air, P1, P2 : Pirani gauges, A~J, SC : stopcocks (B and C : greaseless stopcocks, others : grease stopcocks)

$\text{Po}_2$  は $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{bar}$  ( $600\sim 900^\circ\text{C}$ ) のため  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  比は $10^{1.5}\sim 10^{2.5}$ となる。また、金属銅線付近の  $\text{Po}_2$  は  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  の平衡により抑制される ( $10^{-6}\sim 10^{-12}\text{bar}$ ;  $600\sim 900^\circ\text{C}$ )。



そのため、 $\text{SO}_2$  と共存する  $\text{SO}_3$  は  $\text{SO}_2$  に還元される ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  比は $10^4\sim 10^5$ )。一方、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{SO}_2$  の発生に伴う発泡現象を抑え、試料の飛散を防ぐ働きをしている。このため、 $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{SiO}_2$  の比を1:1 (重量比) にするとよい。また、イオウ同位体比測定の際の酸素同位体の影響を最小にするため、過剰に添加した  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$  と酸素同位体交換を行なわせて  $\text{SO}_2$  の  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  比を一定に保っている。このため、 $(\text{V}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2)/\text{BaSO}_4$  比を20 (重量比) にするとよい。

操作法:本法で使用する反応管および抽出装置を Fig. 1 に示した。反応管は外径9 mm, 長さ約100 mm の一端を封じた石英管からなっている。

1~5 mg の  $\text{BaSO}_4$  を各々約10倍量の  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$  とよく混合する。大量の  $\text{BaSO}_4$  を処理する場合、 $\text{SO}_2$  の収率が低下することがあるので注意を要する。また、

$\text{V}_2\text{O}_5$  は吸湿性がありメノウ乳鉢等に付着しやすいので、試薬を取り去った後の乳鉢はアセトンで洗浄する。しかし、それでも除去できない場合には希塩酸を用いる。

試料の混合物を反応管に入れ、管内を排気する際に試料が飛散ないように石英綿で固定する。さらに試料から約20 mm 上方にもう1つの石英綿を入れる (Fig. 1)。石英綿はあらかじめ $500^\circ\text{C}$ の電気炉で約1時間加熱して不純物を除去し、デシケーターに保存しておいたものを用いる。

反応管全体を $450^\circ\text{C}$ の電気炉に入れ、空气中で約30分間加熱して有機物を分解する。放冷後、約2 g の銅線を加える (Fig. 1)。この銅線は再利用可能である。

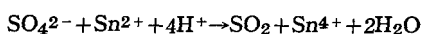
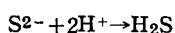
反応管を装置に接続し、SC をとじ、A, B を開いて管内を排気する。銅線の部分をバーナーで赤熱し、酸化被膜を除去する。この際、脱ガスが P1 で確認されなくなるまで加熱する。しかし、温度があがりすぎると反応管の変形や、銅の融解が生じるので注意を要する。次いで反応管に電気炉をかぶせ加熱する。 $500^\circ\text{C}$  に達した後、C, D を開き、A を閉じ、発生した気体を液体空気冷却した T1 に捕集する。 $\text{SO}_2$  の発生は $600^\circ\text{C}$  付近から始まり、 $670\sim 690^\circ\text{C}$  で最大となり、 $800\sim 850^\circ\text{C}$  で終了するが、反応を完全にするため $900\sim 950^\circ\text{C}$  まで加熱する。

この際、BaSO<sub>4</sub> の粒径が大きいものほど、より高温に加熱する必要がある。また、SO<sub>2</sub> が発生する600~800℃までの昇温はゆるやかに行なう必要がある。これは、(1) 気体発生に伴う試料の飛散を防ぎ、(2) 発生するSO<sub>2</sub> の酸素同位体比を一定に保ち、(3) SO<sub>3</sub> の金属銅による還元を完全にするためである。このため、昇温は、600℃までが5~10分、600~900℃までが10~15分が適当である。反応終了後、B、C、Dを閉じ、T1の液体空気をアセトンスラッシュに代える。気化したSO<sub>2</sub>は、Eを開いて液体空気で冷却したT2に捕集する。この際、SO<sub>2</sub>中のCO<sub>2</sub>は微量であるため、n-ペンタンによる処理を必要としない。SO<sub>2</sub>の捕集は、約1分で完了するのでDを開いて未捕集気体を排気した後、Eを閉じる。気体は体積を測定後、サンプルチューブに保存する。試料作製に要する時間は20~30分である。使用した反応管は1:1 HClにより、附着物を取りのぞくことができ再利用できる。

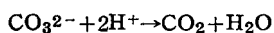
### (3) 木羽溶液法

原理：本法は、主として岩石中の二種のイオウ化合物(硫化物[S<sup>2-</sup>]と硫酸塩[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>])の分離定量を目的として開発された。木羽溶液は、二価のスズを含むリン酸で、強い還元力を持つ(KiBA et al., 1955)。

岩石粉末試料を、木羽溶液と真空中で、280℃まで加熱すると、次の反応により、岩石中のS<sup>2-</sup>はH<sub>2</sub>Sとして、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はSO<sub>2</sub>ガスとして発生する。



同時に、岩石中の炭酸塩も、CO<sub>2</sub>ガスとして抽出される。



発生したH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>混合ガスは、真空蒸留により、各々分離する。H<sub>2</sub>Sは、Cu<sub>2</sub>Oを用いてSO<sub>2</sub>ガスに酸化する。

試薬の調整：市販の特級リン酸1kgを、石英丸底フラスコ(内容積2ℓ)に入れ、空気気流中において、250℃まで加熱する。この試薬(強リン酸)を、放冷後窒素ガスを5分以上フラスコ内を通して、空気を追い出す。次に、8~10gのSnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>Oを加えて、280℃まで窒素気流中で再加熱し、試薬中のHCl及びH<sub>2</sub>Oを除去する(所要時間約30分)。その後、窒素気流中において放

冷し、金属スズを少量加えて試薬ビンに入れ、デシケーター中に保存する。この試薬を、木羽溶液(又は、スズ強リン酸)と呼ぶ(KiBA et al., 1955)。以上の操作により、試薬中の不純物としてのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、H<sub>2</sub>Sガスとして除去される。木羽溶液中の不純物含有量は、一般に0.08μg S/100 mlと、10μgCO<sub>2</sub>/100 mlである。

装置：本法で使用する装置をFig. 2に示す。装置は、図の左より、反応管(RV:石英製、内容積100~200 ml)、ガストラップ(T1~T4)、コールドフィンガートラップ(CF)、Cu<sub>2</sub>O 炉、ガス精製用トラップ(T5)、ガスの体積測定装置(VM)及びサンプルチューブ(S)よりなる。A~Rはストップコックを、P1~P3はピラニ真空計を示す。T3とT4には、直径4 mm、長さ10~15 mmのガラス管が充填してある。

操作法：約100 mlの木羽溶液をRVに加える。その上に、岩石粉末試料がRVの管壁に付着しないように、ロート状のガラス管を用いて加える。加える試料はイオウ含有量により、0.1~7 gである。このRV内を、試料が飛散しないように、CとDを通して徐々に排気する。約5分後、Dを閉め、T1とT2をアセトンスラッシュで、T3を液体空気で冷却して、EとFを開ける。RVの温度を90℃に保ち、試料が完全に試薬に浸り、ガスの発生が止まるまで約1時間温浸する。この操作により、岩石中の炭酸塩鉱物は、CO<sub>2</sub>ガスとして抽出される。なお、このCO<sub>2</sub>ガス中には試薬中の不純物としてのCO<sub>2</sub>も少量含まれる。一般に、このガスはHを通して排気されるが、必要な場合はIとMを開いて、250℃に保持されたCu<sub>2</sub>Oを通して、T5に液体空気で捕集される。その後T5をアセトンスラッシュにかえて、T6に移し体積を測定後、サンプルチューブに保存する。

二次起源のCO<sub>2</sub>を除去した後、RVの温度を280℃まで徐々に昇温する(所要時間60~90分)。この間、T3とT4を液体空気で冷却し、Hを通して未捕集気体を排気する。なお、RVとT1の間は、テープヒーターで加熱し、水が付着しないように注意する。H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>及びCO<sub>2</sub>は、120℃付近より同時に発生し、250℃で、ほぼ上記ガスの発生は止まる。その後、反応を完了させるため、RVを280℃まで昇温する。この間溶液は、岩石試料が多い場合は白濁し、少量の時は透明である。又、岩石試料の粉碎が不十分な場合、試料がRVの底部に沈積するため、溶液との反応に時間を要する。

ガスの分離・精製は、以下のように行う。T3をアセ

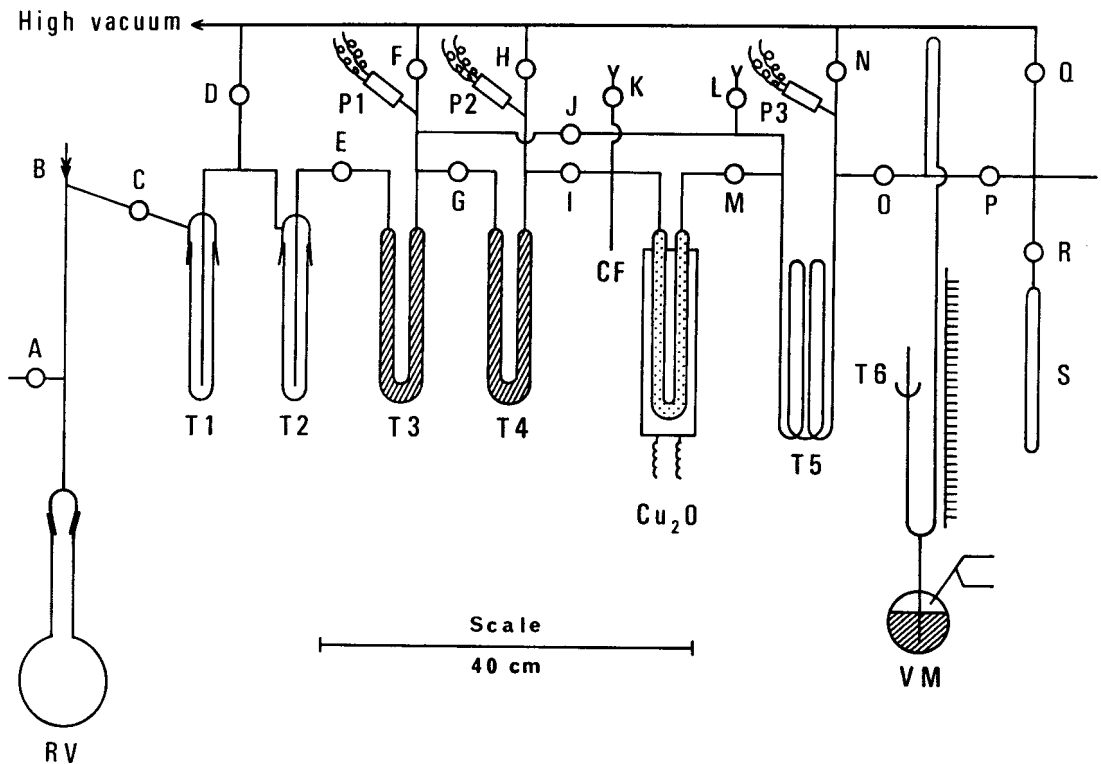


Fig.2 : The vacuum line for the decomposition of rocks and the separation of evolved gases. RV : reaction vessel, B : glass joint port with glass tubes of 3~4mm OD×10~15mm length, CF : cold finger,  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $\text{Cu}_2\text{O}$  furnace, T1~T4 : gas traps, T5 : multi trap, VM : constant volume mercury manometer with a cup for liquid air (T6), P1~P3 : Pirani gauges, S : sample storage tube

トンスラッシュに代え、 $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{CO}_2$  ガスを発生させ、Gを通して T4 に捕集する。ガスの発生は、P1によって観測され、同時にペンレコーダーに記録される。このガスの発生終了後、Gを閉める。この間4~6分必要とする。なお、T1の  $\text{SO}_2$  ガスは、 $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{CO}_2$  よりさらに20~30分後に発生する。この操作により、ガスの分離は容易であるが、そのためには T3 及び T4 を少なくとも1時間以上液体空気で冷却する必要がある。なお、T3 と T4 に充填されたガラスは、このガスの分離を効果的に行なわせるためである。

次に、T4 の液体空気を外し、発生するガスを P2 で観測しながら I を通して、液体空気で冷却した CF に捕集する。レコーダーで観測されるピークは2つあり、初めのピークは  $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{CO}_2$  であり、後のものは炭化水素化合物と推定される。そのため、前者のガスの発生終了後、I を閉め H を通して後者のガスを排気する。その後、CF の液体空気を外し、 $\text{H}_2\text{S}$  を  $\text{Cu}_2\text{S}$  と

する。約1分後、Mを開いて  $\text{CO}_2$  ガスを T5 に液体空気で捕集する。この  $\text{CO}_2$  ガスは、アセトンスラッシュで  $\text{H}_2\text{O}$  を除去した後に、T6 で体積を測り、次にサンプルチューブに保存される。この  $\text{CO}_2$  ガスは、岩石中のガラスに溶けていた  $\text{CO}_2$  及び、小さな包有物中の  $\text{CO}_2$  に由来すると考えられる。一方  $\text{Cu}_2\text{S}$  は、M を閉じた後に、850~900 °C に昇温して、 $\text{SO}_2$  に酸化される。次に、Mを開いて、この  $\text{SO}_2$  ガスを T5 に液体空気で捕集する(約2~4分必要)。次に、n-ペンタンスラッシュを使用して不純物の  $\text{CO}_2$  を除去後、アセトンスラッシュに代えて  $\text{H}_2\text{O}$  を取り除き、T6 に液体空気で捕集する。この  $\text{SO}_2$  の体積を測定後、サンプルチューブに保存する。

T3 の  $\text{SO}_2$  ガスは、G, I, M を開いて、850~900 °C に保った  $\text{Cu}_2\text{O}$  を通し、T5 に液体空気で捕集する。T5 には、 $\text{SO}_2$  の他に、炭化水素化合物が  $\text{Cu}_2\text{O}$  により酸化されて生じた  $\text{CO}_2$  も存在する。この  $\text{CO}_2$  ガス

を、n-ペンタンスラッシュで除去し、その後、アセトンスラッシュに代えて、 $H_2O$ を取り除き、J,Gを通してT4に液体空気で捕集する。そして、再度、 $Cu_2O$ を通して、T5に捕集する。この操作は、この $SO_2$ ガスの $^{18}O/^{16}O$ 比を、 $H_2S$ 起源の $SO_2$ のそれと同じにするためである。最後に、T5において、n-ペンタンとアセトンのスラッシュを用いて、 $CO_2$ と $H_2O$ を、 $SO_2$ ガスより充分に除去する。これは、岩石試料より得られる

$SO_2$ ガスは一般に微量(0.1 ml以下)であり、同位体比測定時において、不純物ガスの影響を受けやすいためである。

$Cu_2O$ 炉の再生は、次のように行う。K,M,Lを開いて、Lを通して空気を流通させながら、 $Cu_2O$ 炉を $600^\circ C$ で5~10分保つ。次に、K,Lを閉め、Mをあけて排気し、 $900^\circ C$ まで昇温する。この操作により、一定の $^{18}O/^{16}O$ 比を保持した $Cu_2O$ を得ることができる。

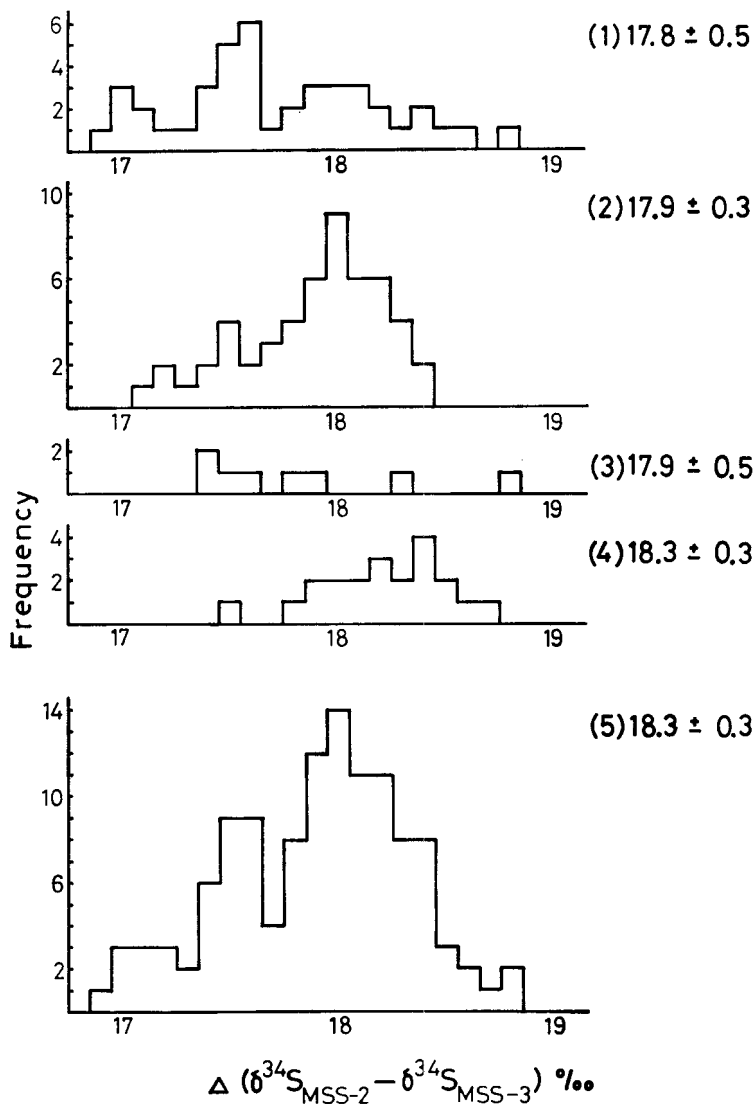


Fig.3 : Reproducibility of  $\Delta$  values ( $\delta^{34}S_{MSS-2} - \delta^{34}S_{MSS-3}$ ).

- (1)  $Cu_2O$  combustion method
- (2)  $BaSO_4$  thermal decomposition of  $BaSO_4-V_2O_5-SiO_2$  mixture
- (3) Kiba solution method
- (4) thermal decomposition of  $BaSO_4-SiO_2$  mixture (KAMADA et al., 1980)
- (5) Sum of (1) to (4)

## 標準試料の検討

本研究室の質量分析計によるイオウ同位体比測定の実現性は、一試料について $\pm 0.1\%$ 以下である。一方、同一ガスの4年間にわたる連続測定による変動幅は $\pm 0.2\%$ 以下である。

現在、本研究室で用いられているイオウ同位体比標準試料は次の三試料である。

MSS-2: 島根県石見鉱山産石膏を希塩酸にとかし、  
BaCl<sub>2</sub>を加えてBaSO<sub>4</sub>としたもの

MSS-3: 和光製薬製 BaSO<sub>4</sub>一級試薬

MSS-4: 秋田県秋田産黄鉄鉱

今日までに得られた MSS-2 と MSS-3 の  $\delta$  値の差 ( $\Delta$ ) を Fig.3 に示す。この結果は、過去13年間にわたって得られたデータを一括したものである。図中(1)は Cu<sub>2</sub>O 法、(2)は BaSO<sub>4</sub> 熱分解法で、(3)は木羽溶液法である。また、(4)は石英粉末を用いた BaSO<sub>4</sub> 熱分解法(鎌田ほか1980)であり、鎌田恵美、竹中照雄のデータより作成した。また、(5)は全てのデータをプロットしたものである。各抽出法右上の数字は、各々の平均値と標準偏差を示す。以上の結果は次のようにまとめられる。(1) 各抽出法による $\Delta$ は、よく一致しており、 $18.0 \pm 0.1\%$ である。(2) 抽出法の違いによる $\Delta$ のばらつきは、熱分解法がもっとも小さく $\pm 0.3$ であり、その他は $\pm 0.5$ である。

次に同一条件下で、三つの抽出法による標準物質の $\delta$ 値を比較するため、同時に SO<sub>2</sub> を抽出し、測定を行なった。その結果を Table 1 に示す。これらの値は当研究室の SO<sub>2</sub> 標準ガスに対するみかけの $\delta$ 値であり、各抽出法による同一試料の $\delta$ 値の違いは各々の SO<sub>2</sub> ガスの酸素同位体比が異なるためである。今回得られた結果より、(1) 各抽出法による同一試料の測定値の再現性は $\pm 0.2\%$ 以下であり、BaSO<sub>4</sub> 熱分解法による値は最もよい一致を示している。(2) 各標準物質の $\delta$ 値の差は抽出法によって差があるが Fig.3 の結果と一致している。

以上の結果をもとに、MSS-2, 3, 4 の CDT に対する値を BaSO<sub>4</sub> 熱分解法によって決定し Table 2 に示した。MSS-2 と MSS-3 の得られた値は、従来決定されていた値(各々+21.5と+3.5; 酒井, 松葉谷, 1976)とよい一致を示した。

## 謝 辞

本研究では、温泉研究所で測定された過去13年間にわたる分析結果を用いた。この間研究に従事された、野儀

Table 1: Comparison of  $\delta^{34}\text{S}$  values of the three working standards (MSS-2, MSS-3 and MSS-4) by the three techniques. The  $\delta^{34}\text{S}$  values are relative to our reference SO<sub>2</sub>.

Standard	(1)	(2)	(3)
MSS-2	21.2	19.3	21.3
	21.5	19.3	21.5
	21.4	19.3	21.4
MSS-3	3.9	1.3	2.9
	3.8	1.3	3.1
	3.9	1.3	3.0
MSS-4	5.0	2.3	4.2
	4.9	2.3	4.2
	5.0	2.3	4.2
CDT		-2.2	
		-2.2	
		-2.2	
$\Delta$ 2-3	17.5	18.0	18.4
$\Delta$ 2-4	16.4	17.0	17.2
$\Delta$ 3-4	-1.1	-1.0	-1.2 (%)

Table 2:  $\delta^{34}\text{S}$  values of the three working standards (MSS-2, MSS-3 and MSS-4) relative to Cañon Diablo troilite determined by the thermal decomposition of BaSO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> mixture.

	$\delta^{34}\text{S}$ CDT (%)
MSS-2 (BaSO <sub>4</sub> )	+21.5
MSS-3 (BaSO <sub>4</sub> )	+ 3.5
MSS-4 (FeS <sub>2</sub> )	+ 4.5

多鶴恵, 鎌田恵美, 竹中照雄の各氏に深く感謝いたします。また、同位体比の測定に際し、御助言、御協力を頂いた木島宣明, 千葉仁の各氏に感謝いたします。

## References

FRITZ, P., DRIMMIE, R. J. and NOWICKI, V. K. (1974) Preparation of sulfur dioxide for mass spectrometer analyses by combustion of sulfides

- with copper oxide. *Anal. Chem.*, **46**, 164-166.
- HAUR, A., HLADÍKOVÁ, J. and SMEJKAL, V. (1973) Procedure of direct conversion of sulphates into  $\text{SO}_2$  for mass spectrometric analysis of sulphur. *Isoropenpraxis*, **9**, 329-331.
- 鎌田恵美, 酒井 均, 木島宣明 (1980) 400 °C, 1000 気圧の熱水中における  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{S}$  間のイオウ同位体交換反応の実験的研究. 岡山大. 温研報., **50**, 1-15.
- KIBA, T., TAKAGI, T., YOSHIMURA, Y. and KISHI, I. (1955) Tin (II)-strong phosphoric acid. A new reagent for the determination of sulfate by reduction to hydrogen sulfide. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 641-644.
- ROBINSON, B.W. and KUSAKABE, M. (1975) Quantitative preparation of sulfur dioxide for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, **47**, 1179-1181.
- 酒井 均, 松葉谷治 (1976) 安定同位体比の測定法. 日本化学会編「新実験化学講座」, **10**, 宇宙地球化学, 丸善, pp 471-510.
- UEDA, A. and SAKAI, H. (1983) Simultaneous determination of the concentration and isotope ratio of sulfate and sulfide-sulfur and carbonate carbon in geologic samples. *Geochem. J.* (in preparation)
- YANAGISAWA, F. and SAKAI, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Anal. Chem.* (in press)

**COMPARISON OF SULFUR ISOTOPE RATIO MEASUREMENTS BY VARIOUS TECHNIQUES, AND THE  $\delta^{34}\text{S}$  VALUES OF SOME SULFUR STANDARDS**

Fumitaka YANAGISAWA, Tadashi MIYOSHI, Akira UEDA, and Hitoshi SAKAI

*Institute for Thermal Spring Research, Okayama University, Misasa, Tottori-ken, 682-02 Japan*

*Abstract* Three techniques (combustion of  $\text{Ag}_2\text{S}$  by  $\text{Cu}_2\text{O}$ , thermal decomposition of  $\text{BaSO}_4$  and KIBA reagent method under vacuum) for sulfur isotope ratio measurements of geological samples are described in detail. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of three working standards (MSS-2, MSS-3 and MSS-4) obtained by these techniques for the last 13 years were compared (Table 1 and Fig. 3): the most acceptable values of the three standards are +21.5, +3.5 and +4.5‰, respectively.