

高精度同位体分析技術の開発とその海洋化学への応用

平田 岳史*

1. 元素同位体組成変化

同位体とは、同一元素に属する（つまり同じ陽子数をもつ）原子の間で、質量数が異なる原子をいう。同位体相互では、原子番号が同じ、つまり殻外電子構造が同一であることから、化学的性質は非常に類似している。しかし同位体は、原子核の重さが異なるため、わずかではあるが物理化学的性質の違いが生じる。例えば、水 ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) と重水 ($^2\text{H}_2^{16}\text{O}$) の融点は、前者が 0°C であるのに対し、後者は 3.81°C （いずれも 1 気圧）であり、水を凝固した場合、初期に晶出する水には重水が選択的に取り込まれる。また、同様の理由により、蒸気に含まれる水は、軽い同位体からなる $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ に富む。同位体間の挙動の違いは、同位体間での解離エネルギーの違いに由来すると考えることができる。化学結合を調和振動に例えると、同位体間で振動の最小エネルギー（ゼロ点エネルギー）が同位体間で異なる（図 1）。このため、同位体間で化学結合を切断し原子核を引き離すためのエネルギー（解離エネルギー）の違いは、化学反応の自由エネルギーの違いとなって現れる。化学反応、特に平衡反応における同位体効果は、Bigeleisen and Mayer (1947) によって定式化が行われている。ここでは、水溶液中での塩化ナトリウムの反応を考え、同位体効果を説明する。



塩素にはこの他 ${}^{37}\text{Cl}$ という安定同位体が存在する。従って、 ${}^{37}\text{Cl}$ に対しても(1)式と同じ平衡反応式が書ける。



それぞれの平衡定数は次式で表される。

$${}^{35}\text{K} = [\text{Na}^{35}\text{Cl}] / [\text{Na}^+][{}^{35}\text{Cl}^-] \quad \dots(3)$$

$${}^{37}\text{K} = [\text{Na}^{37}\text{Cl}] / [\text{Na}^+][{}^{37}\text{Cl}^-] \quad \dots(4)$$

(1)式から(2)式を差し引くと次式を得る。

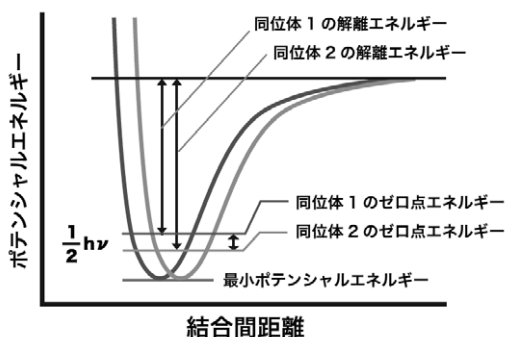
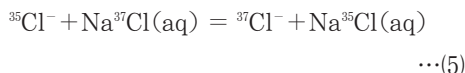


Fig.1 Energy well potential for chemical bonding, as approximated by a Morse oscillator. Difference in dissociation potential can be explained by difference in zero-point energy of the quantized energy of the bonding.

*東京工業大学大学院理工学研究科准教授

この反応の平衡定数は次式で表される。

$$K = \frac{[^{37}\text{Cl}^-][\text{Na}^{35}\text{Cl}]}{[^{35}\text{Cl}^-][\text{Na}^{37}\text{Cl}]} = {}^{35}\text{K}/{}^{37}\text{K} \quad \dots(6)$$

もし同位体間で同じ平衡定数を持つのであれば、 $K = 1$ となり、この反応系では同位体効果がないことを意味する。今、平衡式(1)および(2)で表される平衡反応の自由エネルギーを、それぞれ $\Delta^{35}\text{G}^0$ および $\Delta^{37}\text{G}^0$ とおくと、自由エネルギーと平衡定数の関係 ($\Delta\text{G}^0 = -RT \ln K$) から、

$$\Delta^{35}\text{G}^0 = -RT \ln {}^{35}\text{K} \quad \dots(7)$$

$$\Delta^{37}\text{G}^0 = -RT \ln {}^{37}\text{K} \quad \dots(8)$$

また、 $\Delta\text{G} = \Delta^{35}\text{G}^0 - \Delta^{37}\text{G}^0$ とすると、

$$\Delta\text{G} = \Delta^{35}\text{G}^0 - \Delta^{37}\text{G}^0 = -RT \ln ({}^{35}\text{K}/{}^{37}\text{K}) \quad \dots(9)$$

を得る。今、分子の振動エネルギーは、

$$E = (v+1/2)h\nu \quad \dots(10)$$

で与えられる(6)。 v は振動の量子数、 h はプランク定数、 ν は分子の分子内振動数である。地球の表層環境でおこる物理化学反応の多くは $100 \sim 3,000\text{K}$ 程度の温度範囲で起こるため、通常は分子振動は基底状態 ($v = 0$) にあると考えるとよい。従って、振動のエネルギーは、 $h\nu/2$ となる (分子の固有振動数)。今、結合の強さを a で表すと、質量 m_0 をもつ結合の固有振動数は次式で表される。

$$4\pi^2 h^2 \nu^2 = a/m_0 \quad \dots(11)$$

化学結合の強さ(a)は殻外電子配列に依存するの

で、同位体間で同じと近似できる。したがって(11)式から、分子内振動の振動数は結合している原子の質量数の平方根に反比例することがわかる。軽い同位体でできた分子と重い同位体でできた分子の固有振動数をそれぞれ ν_{Light} および ν_{Heavy} は、 $\nu_{\text{Light}} > \nu_{\text{Heavy}}$ の関係にある。これは、軽い分子と重い分子の間に、 $1/2h(\nu_{\text{Light}} - \nu_{\text{Heavy}})$ だけ解離エネルギーに差が生じることを意味しており、重い同位体に比べ、軽い同位体からできた分子ほど解離しやすくなる。この同位体相互の固有振動数の違いや解離エネルギーの違いは、同位体間での自由エネルギーの違いとなって現れる。これを別の表現を用いて表すと、

$$\Delta\text{G} = \Delta^{35}\text{G}^0 - \Delta^{37}\text{G}^0 \neq 0 \quad \dots(12)$$

となる。つまり、(9)式から、

$$K = {}^{35}\text{K}/{}^{37}\text{K} \neq 1 \quad \dots(13)$$

となることがわかる。これは、一般に同位体間で平衡定数が異なることを表している。化学平衡反応における同位体分別は、平衡論的同位体効果とよばれ、Urey (1947) や Bigeleisen and Mayer (1947) が定式化している。一般の化学反応の標準自由エネルギーは $\sim 100\text{kJ/mol}$ 程度であるが、同位体交換反応における同位体エネルギーは 100J/mol 程度であり、二桁以上も小さい。このため、同位体交換反応における同位体効果は非常に小さい。実際に、天然では同一元素に含まれる同位体の割合は地球上の至る所で殆ど一定とみなしてよい。式(13)で定義された平衡定数は、同位体比の挙動の違いを表すので、しばしば同位体分別係数とよばれ、 α で表される。一般に同位体効果は小さいので、 α は“1”に近い値をとり (例えば、1.002とか、1.00005

など), その定量的な議論には高精度な同位体分析が必要となる。同位体分別効果が, 結合の解離エネルギーの差に起因すると考えた場合, 同位体分別係数 α は次のように表される。

$$\ln \alpha = \frac{1}{24} \cdot \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \cdot \Delta a \cdot \frac{\Delta m}{m^2} \quad \dots(14)$$

ここで, T は反応の温度, Δa は, 反応の両辺における結合エネルギーの差を表す。この式が化学平衡における同位体分別を記述した Bigeleisen-Mayer の式である (Bigeleisen and Mayer, 1947; Bigeleisen, 1996; Ishida, 2002; 藤井, 2004)。この式から, 同位体分別に関する基本的な特徴が読み取れる。

- 1) $\ln \alpha$ は T^{-2} に比例する: 同位体効果は低温の方が顕著となる (温度依存性)
- 2) $\ln \alpha$ は同位体の質量の二乗に反比例する: 軽元素ほど同位体効果が顕著である (質量依存性)
- 3) $\Delta a > 0$ のとき $\alpha > 1$ となるので, 化学結合が強い化合物に重い同位体が濃集する。

天然では, 同位体効果は, 質量数が小さくなるほど (軽元素ほど), 顕著である。天然で最も同位体効果が顕著なのは, 水素と重水素の比 (D/H 比: 元素の同位体比は, 通常, 軽い同位体を分母に用いる) である。海水では, 水素同位体比は非常に均一であるが堆積物では10%程度の変動を示す (酒井・松久, 1996; Hoef, 2003)。また, 陸水, 河川水, 温泉水, 地下水などの天水・熱水では50%に近い変動を示す。これは, 上の(2)で示されたとおり, 同位体効果の程度が相対質量差 ($\delta m/m^2$) に依存するためである (例えば, ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ では約20%, ${}^{10}\text{B}$ と ${}^{11}\text{B}$ では10%, ${}^{16}\text{O}$ と ${}^{17}\text{O}$ では6%となる)。

また, 同位体効果は, 地球内部での物質変化 (鉱物相転移) や火山活動に由来する「高温」の反応に比べ, 沈殿や堆積といった「低温」での反応の方が, より大きな同位体効果を受けることを意味する。また, イオン結合に比べ共有結合が関与する反応の方が, 一般に同位体効果が大きいことが知られている。これは, 共有結合が関与することにより, Δa が大きくなり, 結果として同位体効果が大きくなるためである。酸化数が変化する反応でも, 一般に Δa が大きくなるので, 酸化数が変化しない反応と比較して同位体効果は大きくなる (Welch et al., 2003)。

こうした同位体効果に起因した元素の同位体組成変化を用いて, 試料の起源や元素の挙動, あるいは化学反応条件 (温度, pH 等) に関する情報を引き出すことができる。これを積極的に利用したのが安定同位体地球化学である。従来は, 水素, 酸素, リチウム, 硫黄などの軽元素が用いられてきたが, 近年の同位体分析技術の進歩, 特に質量分析技術の飛躍的な進歩により, 最近では「重」元素に対しても, 天然でのわずかな同位体組成変化が検出できるようになった。特に, 鉄, 亜鉛, モリブデン, セレンなどは, 生体必須元素であり, 同位体組成変化から, 生体内での金属代謝反応に関する知見を引き出すことができると期待されている。こうした重元素による安定同位体地球化学は, 軽元素を用いた従来の安定同位体地球化学と対比して「非古典的安定同位体地球化学 (non-traditional stable isotope geochemistry)」とよばれている。我々の研究グループでは, 非古典的安定同位体地球化学を活用した研究として, 鉄・カルシウム同位体の生命科学への応用と, ストロンチウムを利用した古環境解読研究, さらには京都大学化学研究所の宗林由樹教授と共同で行っ

ているタングステン・モリブデン同位体の海洋化学への応用を試みている。これらの研究テーマはいずれも始まったばかりのものであり、まだ基礎研究の域を脱していない。しかし、専門の異なる研究者の方から様々なご意見やご批判を頂くことがこれらの研究の発展には不可欠であると考え、本稿で紹介させて頂くこととした。

2. 生体金属支援機能科学と同位体

生体内では様々な化学反応が存在する。それらの生体反応は熱力学的な平衡状態にあるのではなく、また通常の数論的反応過程にあるでもない。酵素が関与した生体反応は、速度論的な表現を用いると“0次反応”に分類されており、これは換言すれば、反応の速度が基質(反応物質)の濃度には関係しておらず、その進行や停止は酵素により制御されていることを示している。生命機能は酵素によって維持されていると言ってもよい。そして、酵素の多くには金属元素が含まれており、金属元素は酵素の活性に深く関係している(Cowan, 1997)。タンパク質や酵素、アミノ酸、ヌクレオチドなどの有機化合物だけでは生命活動を維持することは難しく、生体機能の維持には、金属元素が不可欠である。したがって、イオンの取り込み、輸送、代謝過程を知ることが生命活動の理解には不可欠であるとの認識が広まっている。最近では、必須元素だけではなくより微量な金属元素も生体機能維持に重要な役割を担っていることが明らかとなりつつある(例えば、Mellon and Sandstrom, 1996; Bowman and Russell, 2001a, 2001b)。さらに生体機能維持には、タンパク質と結合した金属元素だけではなく、遊離したイオンも重要であるとの認識が高まり、従来のメタルプロテオミクス(metalloproteomics)をさらに発展拡張させた、生体

金属支援機能科学(metallomics)という考えが広がりつつある(Haraguchi, 2004)。

生体必須元素として、古くから最もよくその重要性が知られている元素の一つがカルシウムである(Bowman and Russell, 2001a)。カルシウムは、体内に最も大量に存在するミネラルで、筋収縮、ホルモン分泌、神経伝達物質の放出、グリコーゲン代謝、細胞の分化・増殖など、様々な生理反応に関与する。カルシウムの重要性は「全ての生命現象はカルシウムを必要とする」と表されるほどである。カルシウムの99%は、ヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)として骨格に存在している。骨は、支持骨格としての機能に加え、カルシウム摂取不足時の巨大な貯蔵庫としての機能をもつ。カルシウムの欠乏は重大な機能低下の原因となるが、血液中のカルシウム濃度は、高い恒常性のために常に一定に維持されている。カルシウムの濃度が高くなると、カルシウムは骨に吸収され、また逆に、カルシウムが不足し、血液中のカルシウム濃度が低下すると、骨から血液へと供給され(骨吸収)、カルシウム濃度を高める。これは言い換えると、血中のカルシウム濃度は栄養状態にかかわらず一定に保たれていることを意味する。この高い恒常性機能(homeostasis)ゆえに、かえってカルシウム代謝効率の変化をとらえることが難しくなっている。例えば、血液中のカルシウム濃度から、慢性的なカルシウム摂取不足を検出することは難しく、骨粗鬆症などのカルシウム欠乏症の診断に直接応用することは難しい。そこで我々は、カルシウムの代謝の変化を、濃度変化ではなく同位体組成変化として調べる試みを続けている。元素の同位体組成は、経てきた物理化学反応や取り込み効率に応じて変化するため、動植物の部位ごとに異なる

同位体組成を持っている可能性が高い (Gussone et al., 2003; Skulan and DePaolo, 1999). そこでまず, 組織間でのカルシウム同位体組成の違いの有無を調べるために, 様々な年齢をもつネズミの血液, 筋肉, 骨に対してカルシウム同位体分析を行った. また, ネズミの体内での同位体分別を定量的に評価するために, 餌のカルシウムに対しても同位体分析を行った. 図2に, これまでに得られたカルシウムの同位体データ ($^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比) を示す (Tanoshima et al., 2007). 左軸は, $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比の国際同位体標準物質 (NIST SRM915a) からの偏差 (千分率, ‰) を示し, また右軸は, ネズミの各部位の $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比の餌中のカルシウムからの偏差 (千分率) を表した. 横軸は, 実験に用いたネズミの年齢 (週齢) を示した. この図から, 血液 (血漿) 中のカルシウムは, 餌に含まれるカルシウムとほぼ同じ同位体組成をもつことがわかる. 一方, 骨に含まれるカルシウムは, 食物のカルシウムと比較すると, 有意に低い同

位体比 ($^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比) をもっており, ネズミが選択的に軽いカルシウムを骨に取り込んでいることがわかる. 食物と骨の間の差 (0.5‰) は, 地質学試料内での変動 ($\sim 0.2\%$) に比べ大きく, 生体反応では同位体効果が顕著である可能性が示唆された. この大きな同位体効果が見られる理由は明らかではないが, 一つの可能性として反応の温度が考えられる. 式(4)で示したとおり, 平衡論的同位体分別過程においては同位体効果は温度の逆二乗に比例するため, 生体内での“低温”での反応 ($35\sim 37^\circ\text{C}$) では, 一般的に同位体効果は大きくなる. さらに興味深い点は, 骨のカルシウムの同位体比がネズミの年齢とともに変化している点である. 週齢1~2程度の子供のネズミの骨は, 大人のものと比較して, カルシウム同位体比が低くなっている. 一般に, ほ乳動物では骨形成は幼少期に急速に進む. このため, 幼少時にはカルシウムの摂取効率は高くなると考えられる. もし食物からのカルシウム摂取効率が高くなれば, カルシ

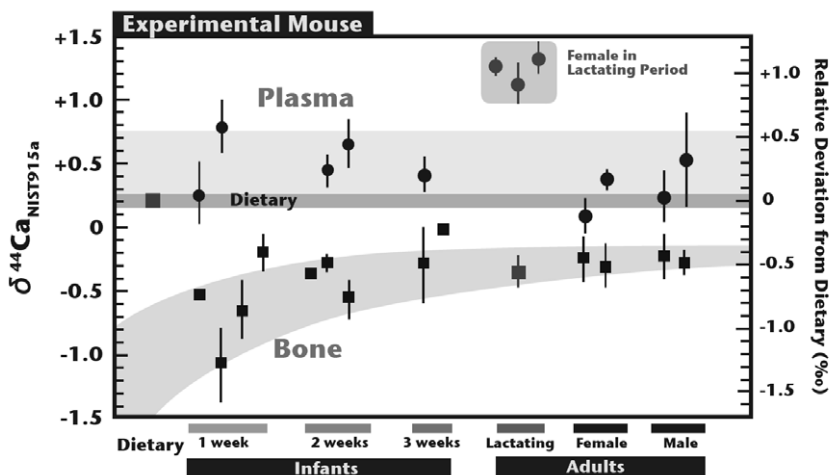


Fig. 2 Resulting $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ ratios for mice bone, plasma and nutrition samples, expressed as relative deviation from that of international isotopic standard (NIST SRM915a). Data were from Tanoshima et al. (2007).

ウムは大きな同位体分別を受けず、骨のカルシウムは餌のカルシウムとほぼ同じ同位体組成をもつてはいる（例えば極端な場合、食物のカルシウムが100%骨形成に使われるとカルシウムは全く同位体分別を受けない）。しかし今回の実験結果はこの予想と反し、食物と骨のカルシウム同位体組成変化は、幼少期の方が顕著となっている。筆者らは、この幼少期のカルシウム同位体組成変化はカルシウム供給源の違いを反映した結果だと考えている。幼少期のネズミは授乳を通じてカルシウムを摂取する。もし、母親から供給されるカルシウムが低い同位体比をもっていたと考えれば、骨形成時に軽いカルシウム同位体が選択的に骨に取り込まれたはずであり、餌から骨を形成した場合より、低い $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比をもったはずである。事実、授乳期の母親の血液は有意に高い $^{44}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ 比をもっており（図2）、軽い同位体比をもったカルシウムが体外（おそらく子ネズミ）へと供給されたことを示している。現時点では、ネズミの骨のカルシウム同位体比がどのような機構で経年変化したかに関して結論的なことは言えないが、元素の同位体比が生体内での代謝変化を反映して変化する可能性が指摘できた。将来的には、骨粗鬆症など加齢とともに深刻となる金属欠乏疾患（過剰疾患）に対する新しい代謝マーカーとして応用できるものと期待している。

同位体組成変化が生体内での金属代謝を反映していることが示されたもう一つの例として、血液中の鉄があげられる。鉄は最も研究が進み、その生体内での機能や鉄代謝と疾患の関連がよく理解されている金属栄養素である。鉄欠乏症は最も多い栄養欠乏症であり、貧血や労作能力の減退、体温調節機能、免疫・感染抵抗力の低下などの原因となる（Bowman and Russell,

2001b）。一方で、鉄欠乏症と同時に鉄過剰症に対する研究も進んでいる。最も一般的な鉄過剰症は、ヘモクロマトーシスとよばれる遺伝性の疾患であり、過剰な鉄吸収を引き起こす。生体に対しては鉄は必須元素であるが、過剰な鉄はFenton反応（スーパーオキシドや過酸化水素を反応性の高いラジカルに変える反応）を触媒し、脂肪酸、タンパク質、核酸などの細胞構成成分に対して損傷を与える。遺伝性ヘモクロマトーシスは簡易診断が難しく、この疾患は臓器障害が臨床的に明らかになるまで診断できないことが多い（場合によっては鉄蓄積量が通常の10倍となる）。このため、新たな診断法の開発が望まれている。こうした鉄の欠乏症や過剰症の存在から、鉄を含む殆どの金属元素に対して生体内で元素の適正濃度が存在することが明らかとなっている。体内に存在する鉄は、貯蔵鉄と機能鉄という二つの範疇に分類され、全身鉄量の2/3が機能鉄である（機能鉄の大部分は、血液中のヘモグロビンの形態をとっている）。残りの1/3が貯蔵鉄であり（主としてフェリチンとヘモシデリンとして存在する）、鉄摂取不足の場合は、機能鉄として利用される。このため、カルシウムの場合と同様、血液中の鉄濃度は一定に保たれている。こうした鉄の高度な恒常性機能のために、先に述べたカルシウムや鉄といった必須元素は、欠乏あるいは過剰症を血液中の元素濃度だけでは検出することは難しい。そこで、カルシウム同様、鉄の同位体組成に注目し金属代謝の変化をとらえる試みを行った。

鉄に関しては人赤血球からデータを収集した。まず、1年間におよぶ同一検体からの定期的なサンプリングと同位体分析を行い、血液中の鉄同位体組成の経時変化、あるいは季節変動の有無を調べた。その結果、血液中の $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 同

位体比は、一年間を通じて測定誤差の範囲内で一致しており、有意な変動がないことが明らかとなった（図3：Ohno et al., 2004）。体内の鉄の交換サイクルが3年程度（鉄の一日の吸収量が約2 mgであり、体内での全鉄量が2～4 gであることから、人間体内の全ての鉄を置き換えるのに1,000日以上かかることになる）であることを考えると、血液中の鉄同位体組成は、一時的な食事の違いや、体調の変化などの「短期的」な影響は殆ど受けないはずであり、人赤血球から求めた鉄同位体データは、被検者の長期的な鉄代謝を反映しており、サンプリングの時間・季節などによらないことを意味する。また図3から、人間の赤血球に含まれる鉄は、環境中の鉄と比較して軽い同位体に濃集しており（つまり低い $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ 比をもつ）、人間は食物から軽い同位体を選択的に摂取していることがわかる。この同位体分別が、鉄摂取のどの過程で起こったのかは明らかにはなっていないが、同位体分別の程度が類似した質量数を持つ他の元素（例えば亜鉛）と比較して大きなことから

（Ohno et al., 2005）、酸化還元反応が関与したプロセスである可能性が高い（一般に、酸化数が増える反応は、大きな同位体分別をおこすことがわかっている）。図4に、男性（6名）及び女性（2名）から採取した血液中の鉄同位体データを示す（Ohno et al., 2004; 田中, 2007）。男性と女性で、鉄同位体に有意な差があることがわかる。また、スイスの研究グループも鉄同位体について同様の研究結果を報告している（Walczyk and Blanckenburg, 2002, 2005）。男女間での鉄同位体組成の違いは、おそらく鉄の取り込み効率の違いを反映したものと考えられる。一般に男性と比較して女性は鉄の消費量が多いため鉄が慢性的に不足する。鉄欠乏を防ぐために女性の方が男性よりも鉄の吸収効率が高くなり、その結果、女性では鉄の同位体分別（選択的な取り込み）が少なく、同位体比が環境中の同位体組成と近く（高く）なったものと解釈できる。スイスの研究グループは、さらに人赤血球中の鉄同位体組成変化を進め、遺伝性ヘモクラトーティスの疾患をもつ被検者

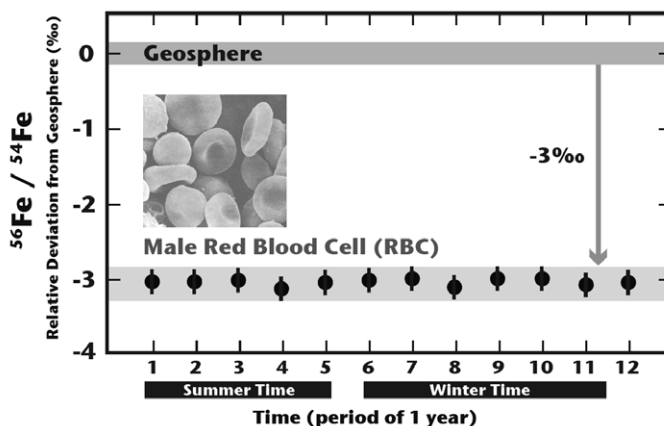


Fig. 3 Variation in $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios for human red blood cell (RBC) samples through on year period. The RBC samples were collected from identical person. Data were from Ohno et al. (2004).

が系統的に高い同位体比（やや重い同位体に富む）をもつことを報告している。遺伝性ヘモクロマトーティスでは、鉄の吸収効率が高くなるため、血液中の鉄の同位体組成が、食物や環境中の鉄と同様の高い同位体組成になったと考えられる (Walczyk and Blanckenburg, 2005)。今後は、生体金属の同位体組成データに加え、他の微量元素データとの関連や、さらにこれまでに蓄積された膨大な臨床学データを組み合わせることにより、同位体組成情報を用いた鉄代謝変化の診断に応用したいと考えている。

3. 同位体と海洋化学研究

同位体効果を利用した海洋化学的研究の歴史は古く、その黎明期は1960年代まで遡ることができる。最も広く用いられたのが、同位体温度計である（例えば酒井・松久, 1996; Hoef, 2003; Faure and Mensing, 2005)。これは、同位体交換反応の平衡定数（同位体分別係数）が温度の関数（(14)式参照）であることを利用する。海水と、堆積物あるいは珊瑚などに対して構成要素の同位体分析を行えば、同位体組成の違い

から反応の温度（平衡温度）を推定することができる。これまでは、広く炭素や酸素などの同位体が応用されてきた。しかし平衡定数は、温度だけではなく、塩分濃度、反応速度、海水の化学組成や pH など様々な因子が複雑に影響し、変化する。このため、一つの元素のみで正確な温度情報を引き出すことは難しい。さらに、地質年代をもつ古い試料から、かつての海水温の情報を引き出す場合、試料が二次的な変成、続性作用を受けていたり、分析元素が汚染されている可能性があり、得られた同位体データが、試料形成過程を反映したものかどうかを判別することが難しい場合がある。これらの問題を低減するために、著者らの研究グループは Sr を用いた安定同位体地球化学を進めている。

ストロンチウムは、天然には4つの安定同位体 (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) が存在し、このうち、 ^{87}Sr は、 ^{87}Rb の放射壊変による付加を受け、その同位体存在度が変化する。これを利用したのが、Rb-Sr 年代測定法である。いずれの元素も地球化学的試料に普遍的に含まれるため、適用範囲の広い年代測定法として、様々な地質

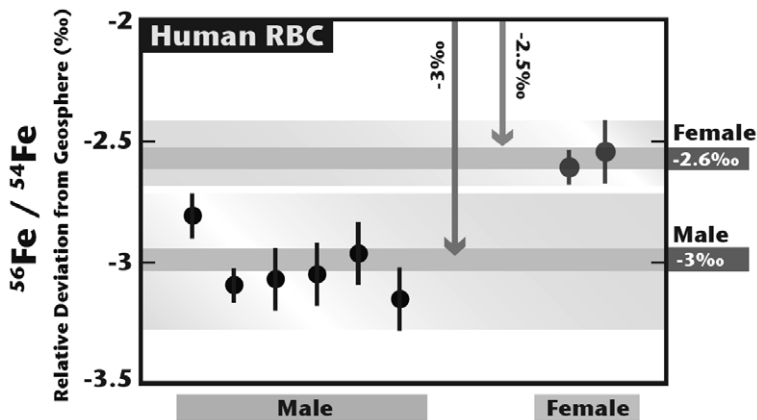


Fig. 4 Resulting $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios for human red blood cell (RBC) samples collected from six male and two female donors. Data were from Ohno et al. (2004).

年代の決定に利用されている（例えば Dickin, 1995; Faure and Mensing, 2005）。一般に、 ^{87}Sr の存在量は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比で表され、Rb/Sr 比の大きな試料ほど、また、年代の古い試料ほど $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は高くなる。このため、海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は地質年代を通じて徐々に高くなってきている（図 6：Shields and Veizer, 2002）。しかし、その増加の具合は地質年代を通じて単調に増加してきたわけではない。時間に対して殆ど変化（成長）しない時もある。急激に増加したこともあり、また逆に、時間とともに低くなった時代もある。これは、海水へのストロンチウムの供給源が変化したことを反映した結果だと考えられている。例えば、大陸地殻を構成する花崗岩は、アルカリ元素である Rb 濃度が高くなっているため、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が高い（0.716–0.719）。これに対して、海洋底玄武岩（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.702 - 0.706$ ）や、熱水（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.7035$ ）では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が低くなっている。したがって、大陸地殻からの Sr 流入量が増加すれば $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は高くなり、また逆に熱水活動が活発化し大陸からの寄与が少なくなると $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は低くなる（図 6 参

照）。このため $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は地球表層環境変化や古環境を解読する重要なプロキシとして注目されてきた。ストロンチウムは、ここで述べた放射壊変（ ^{87}Rb の β 壊変により生成された ^{87}Sr ）に起因する同位体組成変化に加え、試料形成時にストロンチウムが受けた同位体効果により、その同位体組成が変化する。Sr の場合、同位体効果に由来する同位体組成変化は $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化として検出される。 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は、例えば試料が形成される際の物理化学的条件（例えば、海水の温度や pH、塩分濃度など）を反映して変動すると考えられるため、表層環境の変遷に対するさらなる物理化学的知見を提供するものと考えられている。しかし、潜在的に意識されつつも、同位体効果に起因するストロンチウムの同位体組成変化を検出することはこれまで殆どなされてこなかった。これは、従来の同位体分析法では、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は同位体分析の際の規格化値として利用され、「ある一定の値をもつもの」として補正に用いられてきたためである。最近になって、同位体分析技術が進歩し、ようやく微小な $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の変化を検出することが可能となった。東工大では、

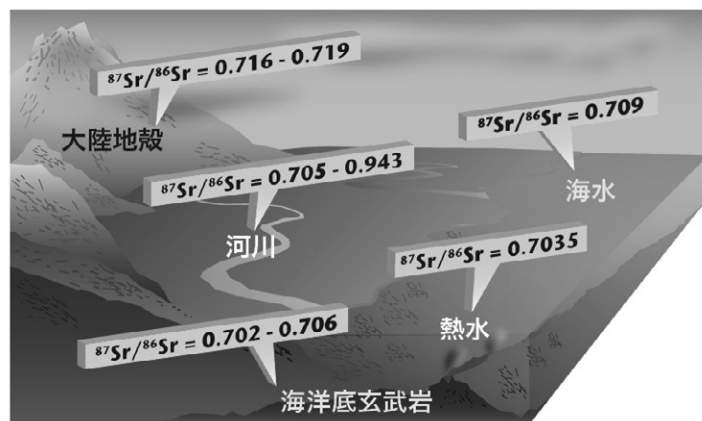


Fig. 5 Variation in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for several geological and seawater samples. Data were from Shields and Veizer (2004).

2004年からストロンチウムを用いた安定同位体地球化学を展開すべく、実用化に取り組んでいる。ストロンチウムを用いる利点は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比データと、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比データを組み合わせて議論することができる点にある。例えば、我々は炭酸塩岩を分析試料として注目している。炭酸塩岩は世界中に広く分布しており、露出面積においては全堆積岩の約20%をしめる(山口, 2006)。また炭酸塩は化石の保存がよく古生物学や化石層序学的研究の主材であるとともに、海洋で形成される生物起源・非生物起源の炭酸塩岩の時空分布や形成量は、海洋の化学組成や生物の進化を反映して変化するため、他の堆積岩とは違った重要な地球化学的情報を記録しており、地球表層古環境の解読には不可欠な試料である。過去7億年間の地球環境変化の枠組みは、炭酸塩岩に基づく研究によっていると考えてもよい。しかし、実際に炭酸塩岩に対して $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体分析を行うと、同じ時代の試料でも $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が大きく変動していることが

分かる(図6参照)。これは炭酸塩岩試料が、二次的な続成作用や周囲からのSrの汚染(主として地殻物質が汚染する)などの影響を受け、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が高くなってしまったためと考えられている(図6には海水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比の進化曲線が示されているが、その曲線は各時代の炭酸塩岩の中で最も低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を採用しているに過ぎない)。そこで我々は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比に基づき、できるだけ続成作用やSrの汚染を受けていない試料を選び、二次的変性や汚染の少ない試料を選び出し、その試料から、試料形成当時の $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比データを引き出し、試料形成時の正確な物理化学条件を読み出す試みを続けている。まだ、ストロンチウム同位体比に関する基礎的なデータを蓄積している段階であるが、現在、少しずつ興味深いデータが得られつつある(Ohno, 2006)。

重元素を用いた安定同位体地球化学の海洋化学への応用として関心が高まっている別の元素

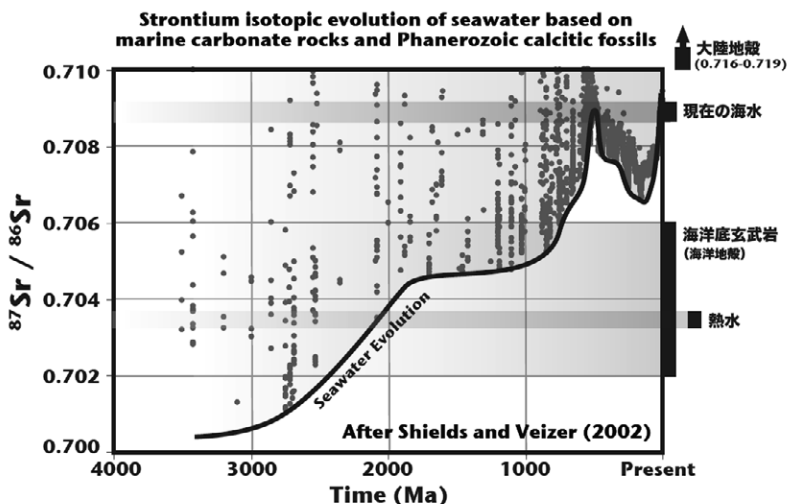


Fig. 6 Strontium isotopic evolution of seawater based on published analyses of marine carbonate rocks and Phanerozoic calcitic fossils (Shields and Veizer, 2002).

として、モリブデンとタングステンがあげられる。天然に存在するモリブデンは7つの安定同位体 (^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , ^{100}Mo) が存在し、一方、周期表でモリブデンの下に位置する元素、タングステンは5つの安定同位体 (^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W) が存在する。同位体地球化学の分野では、これまでタングステン同位体が注目されてきた。これはタングステン同位体から年代情報を引き出すためである。タングステン同位体の中で ^{182}W は ^{182}Hf の放射壊変 (半減期 9 百万年) による付加を受けるため、 ^{182}W 同位体存在度は試料の年齢とともに変化する。これを利用した年代測定法が Hf-W 年代測定法であり、太陽系内惑星の金属核の形成のタイミングや、地球の集積速度 (地球が何年かけて現在のサイズにまで成長したか) に関する知見を引き出すことができる (例えば、Lee and Halliday, 1996; Kleine et al., 2005; Markowski et al., 2006; Scherstenet al., 2006; Irisawa and Hirata, 2006)。最近の同位体分析技術の向上により、得られる Hf-W 年代の「精度」は飛躍的に向上した。しかし、正確な年代情報を得るためには、ハフニウムとタングステンに関して試料が閉鎖系でなければならない。これまでハフニウムもタングステンも、その化学的性質から潜在的に再分配あるいは再移動しにくい元素 (移動しにくいという意味で、immobile elements とよばれる) であると考えられており、試料の閉鎖性は維持されやすいと考えられてきた。しかし、隕石や地球化学試料では、ハフニウムとタングステンが含まれる鉱物相 (host phase) は一般には異なるため、二次的変性などを通じて Hf-W 年代値が乱される可能性がある。特にタングステンは、系の酸化度 (酸素フガシチー) や圧力、温度の影響によりその挙動が大きく異

なる可能性があり、二次的に試料内を移動したかどうかを評価することが重要となる。そこで著者らの研究グループでは、タングステンが試料内で存在形態が変わったり (酸化数が変化する等)、再分配された可能性がないかを調べる目的で、タングステンの同位体組成変化を調べている (ここでは、 ^{182}Hf の放射壊変に由来する同位体組成変化にくわえ、タングステン同位体の質量に依存した同位体分別を検出する)。これまでの研究により、火山岩では同位体分別がおこっていないのに対し、堆積岩、熱水鉱床試料ではタングステンが質量に依存した同位体分別を受けていることがわかり、タングステンをういた安定同位体地球化学の実用性を示すことができた (Irisawa and Hirata, 2006)。将来的には、タングステン同位体組成変化を用いて、タングステンの供給源の変化や、地球化学試料内で二次的移動の有無を評価できるものと期待している。

このタングステンをういた安定同位体地球化学は、海洋試料における元素供給過程の研究などへも応用可能である。例えば、タングステンとモリブデンは、化学的性質は非常に似ており、基本的には同じ地球化学的挙動を取る。しかし、 π 錯体などある特定の化合物を形成すると、両者の化学的性質は大きく異なる。例えば、現在の海洋 (酸化的な海) では、モリブデンとタングステンは同じ鉛直分布を示すが、硫化水素を含む還元系 (例えば熱水系) では、モリブデンは硫化物として沈殿し、W/Mo 比が大きく変動する (藤永ほか, 2005)。また、生体内での挙動も大きく異なる。モリブデンは生物学的に活性な生体必須遷移元素の一つで、ニトロゲナーゼに代表される様々な酵素に含まれているが、タングステンを利用する酵素は見つかっていない。モリブデンを含む酵素 (ニトロゲナー

ゼ、硝酸レダクターゼ、キサントキシターゼ、アルデヒドオキシターゼなど)の殆どに硫黄が含まれていることから、モリブデンとタングステンの生物化学的な違いは、モリブデンとタングステンの硫化物イオンに対する親和性の違いに由来する可能性が指摘されている(Cowan, 1997). このように、基本的にはモリブデンとタングステンは同じ挙動を取るが、ある特定の条件(硫化物イオン濃度が上昇する系や、生物活動が関与する反応)では両者は異なる挙動をとり、W/Mo比が大きく変化する。従って、W/Mo比を調べることにより、試料が形成された当時の物理化学状態を再現できるかもしれない。しかし実際には、W/Mo比は供給源のW/Mo比に応じて大きく変動するため、単に濃度比だけでは正確な解釈は難しい。そこで同位体組成変化が重要となる。元素存在度情報に安定同位体情報を組み合わせることにより、より正確な古環境復元が可能になると期待している。京都大学化学研究所の宗林由樹教授らは、海水に極微量しか存在しないモリブデンとタングステンを、定量的に回収する技術を開発しつつあり、近い将来、安定同位体地球化学への応用が実現できるものと期待している。

8. おわりに

高精度同位体データは、高度な専門知識と熟練した分析技術をもった研究者のみが手に入れられる特殊な情報であった。しかしそれが今や、プラズマイオン源質量分析法(ICP-MS)に代表されるような新しい同位体分析法の実用化により、誰もが同位体データを手にし、自分の専門分野での議論に活用することが可能となった(大野および平田, 2004)。特に本稿で紹介した「重元素を用いた安定同位体地球化学」の実用

化は質量分析法の進歩が大きく貢献してきた。まだ始まったばかりの応用研究であるが、少しずつその有用性が立証されつつある。近い将来、同位体情報が海洋化学の全く新しい知見として広く活用されることを強く願う。

本稿で発表したデータの中には、一部未発表のものも含まれている。データの使用を快諾してくれた田野島三奈氏、田中佑樹氏、福土裕輔氏(いずれも東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻)、菅 彰信氏(ニコン株式会社開発統括部)に感謝の意を表します。また、千葉百子博士(国際医療福祉大学薬学部)、篠原厚子博士(順天堂大学医学部)、高田和子博士(国立健康・栄養研究所健康増進研究部)、中川裕介氏(京都大学理学研究科化学専攻)には、本研究を進めるにあたり数多くの貴重な助言をいただいた。また京都大学化学研究所の宗林由樹教授には、海洋化学に関する数々の助言をいただいた。この場をお借りして深く感謝の意を表したい。本研究は文部科学省科学研究費の補助により進められた。

References

- Bigeleisen, J., Mayer, M. G., 1947, Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions, *J. Chem. Phys.*, 15, 261-267.
- Bigeleisen, J., 1996, Nuclear size and shape effects in chemical reactions. *Isotope chemistry of the heavy elements*, *J. Am. Chem. Phys.*, 118, 3676-3680.
- Bowman, B. A., Russell, R. M., 2001a, Recent Knowledge in Nutrition, "Calcium", pp. 283-291, ILSI Press, Washington.
- Bowman, B. A., Russell, R. M., 2001b, Recent Knowledge in Nutrition, "Iron", pp. 324

- 341, ILSI Press, Washington.
- Cowan, J. A., 1997, "Inorganic Biochemistry: An Introduction", 2nd Ed., Wiley-VHC, Inc., New York. 酒井 均・松久幸敬, 1996, 安定同位体地球化学, 東京大学出版会.
- Dickin, A. P., 1995, "Radiogenic Isotope Geology", Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Faure, G., Mensing, T. M., 2005, "Isotope Geology" 3rd ed., John Wiley and Sons, New York.
- 藤井俊行, 2004, 異常同位体効果～質量に依存しない同位体効果, ふんせき, 2, 83-87.
- 藤永太郎, 宗林由樹, 一色健司, 2005, 海と湖の化学 — 微量元素で探る, pp. 73-78, 京都大学学術出版会.
- Gussone, N., Eisenhauer, A., Heuser, A., Dietzel, M., Bock, B., Gohn, F., Spero, H. J., Lea, D. W., Bijma, J., Nagler, T. F., 2003, Model for kinetic effects on calcium isotope fractionation ($\delta^{44}\text{Ca}$) in inorganic aragonite and cultured planktonic foraminifera, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1375-1382.
- Haraguchi, H., 2004, Metallomics as integrated biometal science, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19, 5-14.
- Hoefs, J., 2003, "Stable Isotope Geochemistry", Springer-Verlag, Berlin.
- Irisawa, K., Hirata, T., 2006, Tungsten Isotopic Analysis on Six Geochemical Reference Materials using Multiple Collector-ICP-Mass Spectrometry Coupled with Rhenium-External Correction Technique, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 21, 1387-1395.
- Ishida, T., 2002, Isotopic effect and isotopic separation : a chemist's view, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 39, 407-412.
- Kleine, T., Mezger, K., Palme, H., Scherer, E., Munker, C. (2005) Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: Evidence from ^{182}Hf - ^{182}W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5805-5818.
- Lee, D. -C., Halliday, A. N. (1996) Hf-W isotopic evidence for rapid accretion and differentiation in the early solar system, *Science*, 274, 1876-1879.
- Marokowski, A., Quitte, G., Halliday, A. N., Kleine, T. (2006) Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological constraints vs. cosmogenic effects, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 242, 1-15.
- Mellon, F. A., Sandstrom, B. 1996, *Stable Isotopes in Human Nutrition*, Academic Press, London.
- Ohno, T., Shinohara, A., Kohge, I., Chiba, M., Hirata, T., 2004, Isotopic Analysis of Fe in Human Red Blood Cells by Multiple-Collector-ICP-Mass Spectrometry, *Anal. Sci.*, 20, 617-621.
- 大野 剛, 平田岳史, 2004, 誘導結合プラズマ質量分析法における元素定量及び同位体分析技術の進歩とその地球化学への応用, *分析化学*, 7, 631-644.
- Ohno, T., Shinohara, A., Chiba, M., Hirata, T., 2005, Precise Zn isotope ratio mea-

- surements of human red blood cell and hair samples by multiple collector-ICP-Mass spectrometry, *Anal. Sci.*, 21, 1-4.
- Ohno, T. 2006, Development of analytical methods for stable isotope geochemistry of non-traditional elements (Fe, Zn, Sr and REEs) using ICP-Mass Spectrometry, Doctoral Thesis (Tokyo Institute Technology).
- Schersten, A., Elliot, T., Hawkesworth, C., Russel, S., Masarik, J. (2006) Hf-W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241, 530-542.
- Shields, G., Veizer, J., Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1, *Geochemistry, Geophysics and Geosystems (G3)*, 3, 1-12 (2002).
- Skulan, J., DePaolo, D. J., 1999, Calcium isotope fractionation between soft mineralized tissue as a monitor of calcium use in vertebrates, *PNAS*, 96, 13709-13713.
- 田中佑樹：生体試料中の鉄同位体分析法の開発, 東京工業大学大学院理工学研究科修士論文 (2007).
- Tanoshima, M., Suga, A., Tanaka, Y., Shinohara, A., Chiba, M., Hirata, T., 2007, Precise Ca isotope ratio measurements of human plasma samples by multiple collector-ICP-Mass spectrometry, preparing for submission.
- Walczyk, T., Blanckenburg, F., 2002, Natural Iron Isotope Variations in Human Blood, *Science*, 295, 2065-2066.
- Walczyk, T., Blanckenburg, F., 2005, Deciphering the iron isotope message of the human body, *International Journal of Mass Spectrometry* 242, 117-134.
- Welch, S. A., Beard, B. L., Johnson, C. M., Braterman, P. S., 2003, Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4231-4250.
- 山口耕生, 2006, 炭酸塩岩の鉄同位体地球化学, *地球化学*, 40, 277-286.