



安定同位体を用いた海洋地球化学の研究 —私の研究回想録—

佐野 有 司*

1. はじめに

本論文は平成 31 年 4 月 27 日に開かれた第 38 回石橋雅義先生記念講演会で講演させていただいた内容に沿って書くことを求められました。通常、どの学会においても学術賞の受賞記念論文はその研究内容の解説から始めます。今回は異例かもしれませんが、私の半生の回想録から始めて履歴と受賞研究の内容につながるように自伝風に記述していきます。本誌の編集委員の先生にはこのような我儘をお許しただけに感謝いたします。

私は 1956 年 1 月に東京都墨田区で生まれました。いまスカイツリーのある押上駅と JR 総武線の錦糸町駅のちょうど中間点に病院がありました。父は国鉄職員、母は専業主婦でした。小さな子供の頃から外で遊ぶのが嫌いで家にいることが多く、とても病弱で毎月のように近所の内科・小児科医院に通っていました。母親は「この子は 20 歳まで生きられない」と思い込んでいたようです。小学校の低学年時は注意欠如と多動性の傾向があり、いまならば ADHD という発達障害傾向に診断されたことでしょう。小学校二年の時に両親が離婚して母親に引き取られたために、小学校の先生は同情してくれたのかもしれませんが、注意欠如などは家庭環境の悪化によるものと判断されたのだと思います。幸い母親の実家は経済的に余裕があり生活に困ることは全くなかったのですが、不憫に思った祖母の溺愛で我儘な子供になりました。小学校三年と四年で受けた知能テスト (IQ) の結果は病的でいつも 145–150 の値でした。これは

1000 人に 1–2 人の高レベルと考えられます。小学校から高校まで学校の勉強はとても嫌いでした。高校までは家で理科や数学、英語の勉強をしたことはほとんどありません。それでも学校の成績が常に最上位なのは高い IQ の成果でしょう。難関の東大入試もそれほど苦勞せずに通ります。たぶん身体能力の高い子供ならば野球の練習が嫌い、ほとんど練習をしなくても甲子園常連校のレギュラーになれるのと同じです。これは本人の努力ではないので、実際に褒められることはありません。身長が高い低いと同じレベルの議論です。

2. 東大学部と大学院修士課程での研究

1976 年 4 月に希望した東京大学理学部化学科に進学しました。1974 年 4 月に入学した駒場の教養学部では真面目に勉強しましたが、その結果として進学振り分けでは苦勞せずにすみませんでした。普通の学生さんだと、高校時代は頑張って勉強し、有名大学に入学すると就職するまでは精一杯遊ぶと聞きますが、私はそれと逆のパターンでした。少し前に事情があり理学部で英文の卒業証明書ももらいました。そこには 1976 年 4 月から 1978 年 3 月まで化学科で確かに勉強したと書いてあります。私が大学 1 年生 (1974 年) から 2 年生 (1975 年) まで教養学部で勉強したことに全く関知しません。これは新制の東京大学が旧制の第一高等学校 (駒場) と東京帝国大学 (本郷) を合併して作られた名残でしょう。困ったことにこの頃の本郷の理学部の先生は駒場の教養学部を明らかに 1 段

*東京大学大気海洋研究所 海洋化学部門教授

下に見ていました。私たちの世代では駒場は高校の延長で、本当の大学は本郷で始まると教わりました。凄いアナクロニズムを想起されます。当時の理学部化学科の3年生は月曜日から金曜日まで午後は毎日学生実験をしていました。初めは無機化学分析化学の実験で半年続くのですが、古典的な定量分析・容量分析から始まります。この無機分析実験の最後のまとめは連続して1ヶ月の間に毎日行われるケイ酸塩岩石の湿式法による全金属の定量でした(齋藤, 1988)。ケイ酸塩中の鉄やカルシウム、マグネシウムなどを全て化学的に分離して酸化物に変えて、精密な天秤で重量を測り定量します。私たちがこの忍耐を要する実験を行っていた1976年6月-7月にアメリカNASAの探査機バイキング1号が火星に着陸しました。この探査機ランダーの最大の目的はガスクロマトグラフィー質量分析計による火星の生命の探査ですが、当時最新鋭の蛍光X線分析装置も積んでいて火星表層土の化学組成を分析しました。私たちが暑い夏の学生実験室で真剣に化学分析に取り組んでいた時に、遠く離れた火星で無人の分析装置がケイ酸塩の測定を行ったアメリカの科学力に衝撃を受けました。この時に私が考えたのは、「高級な機械ができることは装置に任せて人間は別のことをしたら良いだろう」で、なるべく工夫して学生実験の課題を乱暴でも最短時間で終わらせることでした。この努力は実を結んでほとんどの学生実験で、同級生で一番初めに課題を終わらせることができました。実験助手の先生はきちんとそれを見て、「君の実験は非常に雑だが、早いのは良いことだ。」と褒めているのか貶しているのか分からない評価をいただきました。私は湿式の化学実験の重要性を理解していなかったのです。なお、化学の同級生には大気海洋研究所で同僚の川幡穂高教授がいました。彼は学部学生時代の私の挙動を覚えておられるかもしれません。

東大理学部化学科四年生の卒業研究では、無機分析系放射化学講座の富永健先生の研究室で教えていただきました。東大の無機分析系学問の系図

を図1に示します。1977年の3月に齋藤信房先生が定年退官されて、富永先生はその後に助教授(今の准教授相当)から教授に昇任されました。当時の研究室には助手(今の助教相当)の先生が1名在籍されるだけで、学生を指導するスタッフが不足していました。そのため卒業研究は、旧齋藤研究室(その先代の木村研究室)一門の国立文化財研究所の馬淵久夫先生に付くことになりました。放射化学的手法で考古学的に重要な試料の微量分析を行うのがその目的でした。当時は黎明期で技術的問題の多かった熱中性子放射化分析法を考古学試料に応用する努力をしました。試料の中性子照射は神奈川県逗子市にあった立教大学の原子炉で行いました。規則で学生は一人で原子炉には行けないので、富永研助手の佐藤春雄博士(後に東京理科大学教授)に手伝っていただきました。実はその時に湘南の海でサーフィンも教えていただきました。これは今でも強い印象として記憶に残っています。また、卒論では分析の補助的手段として開発されて間もない誘導結合プラズマ発光分光装置を同じ齋藤研・木村研一門の筑波大学にいらした野津憲治講師(後に東大教授)の許しを得て使わせていただきました。この装置は

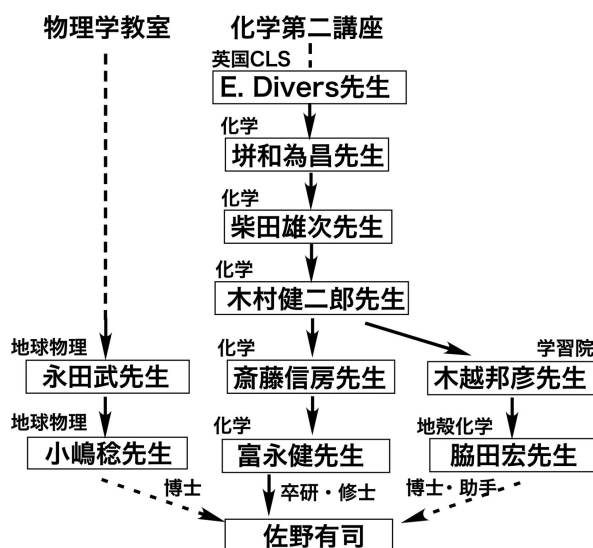


図1. 東大理学部における佐野有司の指導教員の系図。本文中の三宅泰雄先生、松尾禎士先生、馬淵久夫先生は木村健二郎先生の門下生、酒井均先生は分析化学の南英一先生(柴田研究室出身)の門下生、野津憲治先生は放射化学の濱口宏先生(木村研究室出身)の門下生です。

ICP-AES と呼ばれますが、この時に日本には2台しかありませんでした。分析部を質量分析計に変えた ICP-MS はこれよりずっと後に開発された装置です。1977 年当時で最先端の 2 つの多元素同時定量法を併用するという贅沢な研究でした。具体的には古代の瓦や土器に含まれる希土類元素の定量を中心とした微量分析を行いました。同じ研究室で卒業研究を行なった仲間に松尾基之さんがいます。彼はメスバウアー分光法の専門家になり、東大教養学部で化学の教授をしています。私は卒論のテーマが気に入る、富永先生にお願いして大学院の修士課程でも同じテーマを続けました。例えば古代の金属貨幣の分析から、どのように古銭が作られたか明らかになりました（佐野、富永、1982）。修士課程修了後に就職するか博士課程に進むかしばらく迷いましたが、存命だった祖母に勧められて進学することにしました。

3. 東大大学院博士課程での研究

東大大学院博士課程での研究テーマについて、修士での研究を継続したいと理学部化学科の指導教官の富永先生に申し上げたところ、新しく理学部にできた地殻化学実験施設で脇田宏先生（当時助教授）について、化学的手法による地震予知の研究を勧められました。脇田先生は地下水中のラドン濃度を連続的に測定する装置を開発し、伊豆半島や東海地方の観測を展開しはじめたころでした。富永先生の意図は、脇田先生のお手伝いをし博士論文にまとめるようにと理解できました。しかし、脇田先生はこのテーマに否定的でした。3 年間がんばって真面目に地下水ラドンの観測をしても、井戸の近くで大きな地震や火山の噴火が起きなければ、何も変化しない可能性がある。この場合には博士論文としてまとめるのは難しいというご意見でした。ラドンの代わりに火山ガスや温泉水、地下水中のヘリウム同位体比をテーマに勧められました。実は地殻化学実験施設が新設された時についた設備予算で希ガス用質量分析計を購入することになっていました。脇田先生はこの

分野の専門家ではないので、理学部地球物理学科に在籍されていた希ガス安定同位体分析の専門家である小嶋稔教授の研究室に装置を導入し、野外で採取した火山ガス等の試料を依頼して分析していただく予定だったそうです。私が博士論文のテーマとしてヘリウム同位体比を測定する手法を習得すれば、小嶋先生に依頼しなくても分析できることになります。ほとんど何も考えずに脇田先生のご指示に従うことにしました。地球物理のあった弥生キャンパスの理学部 3 号館に連れて行っていただき、脇田先生から小嶋先生にご紹介いただくと、「化学の学生は野津くん以来だな。」とおっしゃられました。野津憲治先生は大学院の化学専攻博士課程で、地球物理にあった表面電離の質量分析計を用いて隕石中の消滅核種 ^{146}Sm から壊変した ^{142}Nd の過剰を研究していました。小嶋研究室では他の大学院生と一緒に、理学部 3 号館の居室に机と椅子を貸していただきました。同室に小嶋研助手として兼岡一郎博士（後に東大教授）が在室されており、希ガスの質量分析に関する様々な知識を教えてくださいました。一方、地殻化学実験施設には東京工大理学部化学科の松尾禎士先生（斎藤研・木村研一門）の研究室で博士課程学生の北逸郎さん（後に九州大学教授）が来ていて、断層から放出される水素のシミュレーションとして実験室で岩石を破壊して水素を合成する実験をしていました。

1980 年 4 月に博士課程に進学し、脇田先生のお勧めに従い火山ガス、天然ガス、地下水、海水などあらゆる地球流体試料に含まれるヘリウム同位体比の測定をテーマにしました。ヘリウムは希ガス元素の仲間化学的に極めて不活性です。安定な同位体として質量数 3 (^3He) と 4 (^4He) が存在します。 ^3He は約 45 億年前の地球形成時に、原始太陽系星雲から地球深部のマントルに取り込まれた始原的成分とされています。一方、 ^4He は地殻の岩石中でウランやトリウムアルファ壊変で生じます。これらの比 ($^3\text{He}/^4\text{He}$) をヘリウム同位体比と呼び地球惑星科学の幅広い分野で地球

化学的トレーサーとして活躍しています (Mamyryn and Tolstikhin, 1984). 1980年の時点でヘリウム同位体比の測定には2つの技術的な問題がありました。1) 同位体の存在度が大きく異なり、例えば大気中のヘリウムでは6桁に及ぶ。2) 超高真空下で存在する水の分子HDが同じ質量数3で ^3He に干渉する。この問題を解決して地球試料のヘリウム同位体比をルーティンで行っていたのは、世界中でカナダ・マクマスター大学、アメリカ・ウッズホール研究所、アメリカ・スクリップス研究所、ロシア・ペテルブルグ研究所の4箇所だけでした。アメリカの2つの研究所はともに海洋研究所であり、主として深層循環の研究で海水のトレーサーとしてヘリウム同位体比を使っていました (Lupton and Craig, 1981)。一方、ロシア (当時はソビエト連邦) では陸上の火山・温泉系の熱水を精力的に分析していました (Mamyryn and Tolstikhin, 1984)。私の興味はどちらかというロシアの研究テーマに近いものでした。質量分析計は1981年の春に、小嶋研究室に導入されることが決まりましたので、私の仕事は火山ガスや天然ガスに数ppm含まれるヘリウムを精製・濃縮することでした。ヘリウムを濃縮するためには絶対零度近くの極低温のトラップが必要でした。一方でトラップの寒剤は液体ヘリウムになり、分析したいヘリウムが汚染される可能性があります。ヘリウムを分離・精製する真空ラインの内体積を小さく抑えれば、平衡下で体積の十分に大きな真空静作動型 (バルブを閉じて真空ポンプから切り離して試料を封じ込めた状態で測定する) の希ガス質量分析計にほとんどのヘリウムが移行します。このようにすれば液体ヘリウムを使う必要はありません。博士課程の1年間をかけて、金属製の超高真空ラインで火山ガスや天然ガスの主成分である水、二酸化炭素、メタン、窒素、硫化水素を取り除き、ヘリウムを精製する技術を完成しました。この方法を使えば、アルゴンやキセノンなどの他の希ガスも分離・精製できます (Sano et al., 1982a)。1981年春にアメリカ

Nuclide社製の希ガス用質量分析計 (6-60-SGA) が導入されました。小嶋先生はキセノンとアルゴン同位体に興味をお持ちで、技術職員や博士課程の学生さんと装置の調整を始めました。キセノンとアルゴンの測定が軌道に乗った1981年夏からヘリウム測定の調整が始まりました。私が作成したヘリウム用真空ラインを質量分析計に接続し、大気から分離・精製したヘリウムを導入し、イオン源の様々な条件や入射、出射スリットの位置と幅を試行錯誤でチューニングしました。当時大学院の地球物理学専攻修士2年生の比屋根肇さん (東京大学准教授) の斬新なアイデアで十分な質量分解能と感度を達成できました。地球試料のヘリウム同位体比を 10^4 から 10^9 まで十分な精度で分析できるシステムとしては世界で5番目になります (Sano et al., 1982b)。これが出来てしまえば研究のアイデアは陳腐で月並みでも面白いように論文がでます。メタン系天然ガスのマグマ起源説 (Wakita and Sano, 1983)、温泉と火山の関係 (Sano et al., 1984)、海洋底のマンガンノジュールの成因 (Sano et al., 1985)、大陸地殻を通じたヘリウム放出量 (Sano et al., 1986) など掲載が難しいとされる雑誌に論文が続々と載りました。このころ小嶋研究室にポスドクとして2年間滞在したBernard Martyさん (フランス・ロレーヌ大学教授) とは終生の友人になることができました。

4. 東大理学部助手時代の研究

1982年5月に富永先生と小嶋先生のお勧めにより、大学院化学専攻博士課程を2年1ヶ月で中途退学し東京大学理学部助手に採用されました。これは東大では名誉の中退ですが青田刈りとも言われていました。採用時には脇田先生から「Science誌やNature誌に論文を10報載せるように」と激励されました。この研究姿勢は脇田先生が学習院大学で教わった木越先生からの薫陶によると思われます。木越先生は斎藤研・木村研一門です (図1)。この当時、地殻化学実験施設は

脇田助教授と中村裕二助手（後の放医研部長）の2名で運営されていました。施設の目標である化学的地震予知と火山噴火予知に関して、地下水のラドン観測は中村さん、火山・温泉のヘリウムは私が担当になりました。これはある意味で不平等な割り振りで、私の職務は論文が書きやすいテーマにあふれています。しかし、脇田先生の方針に従って施設で務めていました。博士論文は日本の各地で採取した火山ガス、温泉ガス、天然ガス、地下水中のヘリウム同位体比を分析したので、そのまとめにすることになりました (Sano and Wakita, 1985)。しかし、その提出先をどうするかで議論がありました。化学専攻の博士課程に2年と1ヶ月在籍しましたが、課程博士となるためには当時の規則で5ヶ月足りません。一方、論文博士として提出するために必要な2報の英文査読付き論文を公表していれば、原則としてどちらの専攻にも提出可能でした。さらに富永先生は化学専攻を、小嶋先生は地球物理専攻を勧められました。ところが提出期限に差がありました。地球物理では正規の課程博士と同じ3年目の12月に提出できましたが、化学では中途退学者は6ヶ月遅らせて、4年目の6月が提出期限でした。結局、脇田先生の早い方が良いというご意見に従い、地球物理学専攻に提出しました。従って私は化学専攻の博士課程に2年1ヶ月在籍しながら、博士号は地球物理という空前絶後の学位になりました。学位論文の趣旨は、日本列島におけるヘリウム同位体比の分布が基本的には第四紀の火山の分布と密接に関連し、沈み込み帯のテクトニクスと関連するというものです。そして島弧では地殻内を浮力で上昇するマグマが始原的なヘリウムをマントルから運ぶキャリアーであると結論付けました (佐野, 1988)。

地殻化学実験施設では、助手として火山活動や地震活動に伴うヘリウムの脱ガスに興味を持って研究を続けました。マグマがマントル・ヘリウムのキャリアーとすれば、それが地表で作る火山の周囲では特徴的なパターンが生じるでしょう。中

央火口ではマグマから直接ヘリウムが脱ガスされますが、周囲の地熱-温泉系では地下水と混合していきます。この時にマントル・ヘリウムは基盤岩や堆積物中のウラン・トリウム放射壊変で生じた放射性起源ヘリウムで希釈され同位体比は低下するでしょう。火口からの距離とヘリウム同位体比の逆相関関係は木曾御嶽山周囲の天然温泉にて世界で初めて発見され (図2)、すぐに Science 誌に掲載されました (Sano et al., 1984)。この成層火山をめぐるヘリウム同位体比の規則的变化は南米コロンビアのネバダ・デル・ルイツ火山、箱根火山、草津白根火山でも確認されました。一方、時系列解析にも力を注ぎました。伊豆大島の三原山は1986年11月21日に大噴火を起こし、全島民の避難という事態に至りました。我々は三原山外輪山の内側の温泉ホテル源泉で、噴火の1月前の10月から定期的な試料採取とヘリウム同位体測定を始めました。その結果、噴火後に大きなヘリウム同位体比の上昇が確認されました。このタイムラグと火口から源泉までの距離により噴火に

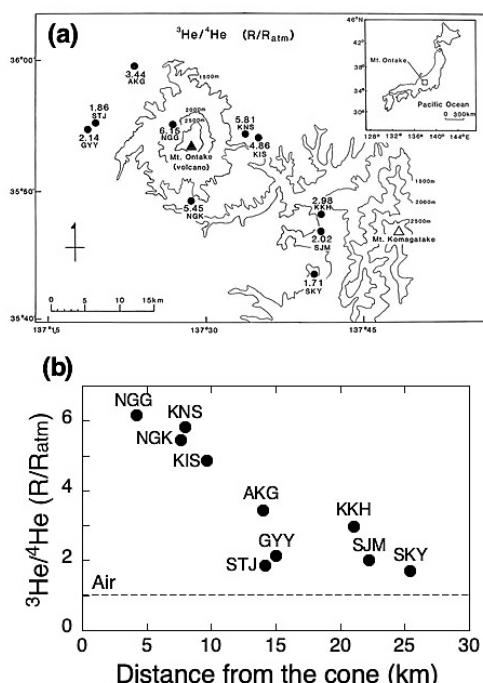


図2. 木曾御嶽山周囲の温泉、鉱泉のヘリウム同位体比の変動。(a) 遊離ガス試料の採取点を示す。数値は大気のヘリウム同位体比で規格化した値。(b) 中央火口から試料採取点までの距離とヘリウム同位体比の関係。火口から離れるに従いヘリウム同位体比が低下する傾向がみられました。

より誘発されたマグマ性流体の移動速度が1日に数十 m と推定されました。だいたい後になります。同じ時系列解析が南米コロンビアのガレラス火山とイタリアのブルカノ火山で行われました。また、地震活動に伴うヘリウムの観測も行いました。木曾御嶽山南麓で1984年9月14日にM6.8の長野県西部地震が発生しました。震源が2 km と非常に浅く、直後に発生した土砂崩れで29名がなくなりました。地震の約1週間後と1ヶ月後、7ヶ月後に現場に行き、図2の試料採取点の大部分で温泉ガスを採取し、ヘリウム同位体比を測定しました。その結果、震央に近い温泉では顕著な同位体比の上昇が検出されました。一方で離れた場所では変化がありません。この結果をもとに、震源域での小規模なマグマの上昇が間隙水圧を上げて長野県西部地震を誘発したという仮説を提案しました。こちらもだいたい後になります。1995年1月17日に発生した神戸地震では、震央から約30 km 離れた西宮市の地下水でヘリウム同位体比の下降が観測されました。この場合にはマグマの影響は全くなく、神戸地震に伴う歪みの変化で帯水層の岩石から放射性起源ヘリウムが放出されたと解釈しました。このように個別の地震・火山現象は面白いし限りなく起こるので公表論文は増えて、地殻化学実験施設としては設置目的に沿う成果となります。そして脇田先生のご努力で最新鋭の英国マイクロマス社製の希ガス質量分析計VG5400を導入できました。これで私は大変喜んでいたのですが、東工大の松尾先生から「君はローカルな現象にばかり捕らわれている。もっとグローバルに考えるように」と重要なアドバイスをいただきました。

メタン系天然ガスは堆積層中で生物起源の有機物が微生物あるいは熱によって分解されて生成すると一般には考えられています。この場合にヘリウム同位体比は放射性起源の低い値になるべきです。実際に南関東の水溶性天然ガスに含まれるヘリウムは地殻起源の値を示しました(Sano et al., 1982b)。ところが秋田や新潟の深層にある天然

ガスに含まれるヘリウムは火山ガスと同じマントル起源の値を示しました。この結果に基づき、脇田先生は秋田、新潟の天然ガスはマグマから直接もたらされたという仮説をNature誌に公表しました(Wakita and Sano, 1983)。この仮説を検証するために、台湾東部の新竹地域で天然ガスを採取してヘリウム同位体比を分析しました。結果は南関東より高いが、秋田、新潟より低いという中間的な値でした。私はこのデータを全く別の観点から眺めていました。同一地点で深度の異なる井戸から試料を複数採取したのですが、深いほどヘリウム同位体比が高くなるという傾向を見つけました。これは一様なヘリウム・フラックスと堆積層中のウラン、トリウム放射壊変で生じるヘリウムの付加で説明できます。定常状態を仮定すると ${}^3\text{He}$ のフラックスが3-7 atoms/cm²secと求まりました。これは大陸地殻上で初めて観測されたグローバルフラックスです。もちろん地球惑星科学だけでなく、放射化学・核化学でも貴重なデータでありただちにNature誌に掲載されました(Sano et al., 1986)。

5. 英国留学と広島大理学部助教授時代の研究

東大理学部助手としての勤務で7年が経過して、ヘリウム同位体だけでは行き詰まりを感じた頃に、幸い日本学術振興会から海外留学の機会を与えられました。この間に地殻化学実験施設は拡充され、脇田先生は教授に昇進されて、助教授には野津憲治先生が筑波大から移って来られました。人員に余裕ができたので脇田先生から留学を許されました。留学先の自由度は高いのですが、「これまでと違う研究をしたい」という希望で、炭素や窒素など軽元素の安定同位体を研究している英国オープン大学のColin Pillinger先生につくことになりました。1989年4月に成田空港をたちロンドン・ヒースロー空港に向かいました。空港にはPillinger研究室助教のMonika Grady博士(後の大英博物館部長)が迎えに来てくれました。オープン大学はいわゆる放送大学でして、学部レベル

はBBCのテレビ放送で教育をしていました。一方、大学である以上教育と研究は一体のもので、一流の研究をすべきであるという理念から世界レベルの研究者を集めていました。地球惑星科学分野では火山物理のGeoff Brown教授、同位体地球化学のChris Hawkesworth教授が在籍していました。安定同位体について詳しく述べると、この当時は燃焼炉やガスクロがオンラインで繋がるコンフロー型の気体質量分析計が開発される前で、試料から二酸化炭素や窒素を分離・精製してスイッチングバルブで気体を交互にイオン源に導入するタイプの質量分析計（真空動作型）が一般的でした。Pillinger先生は希ガス用の質量分析計（真空静作型）を改造して、窒素同位体比の測定を可能にしました。この手法によれば、当時市販の質量分析計より3桁少ない量の窒素同位体比が測定可能で、コンドライト隕石やダイヤモンドに不純物として含まれる窒素の分析に応用されました。また、現在の最先端のコンフロー型装置よりさらに1桁感度が高いです。私はこの手法を勉強して、古い堆積岩であるチャートに含まれる窒素の同位体を段階加熱法で分析しました。その結果と推定された堆積年代に基づき過去35億年にわたる地球大気中の窒素同位体の進化を議論しました (Sano and Pillinger, 1990)。

英国留学中に、博士課程のころ地球物理で知り合ったアメリカ在籍中の蓬田清さん（後に北海道大学教授）と佐々木晶さん（後に大阪大学教授）から広島大学に移るお誘いがありました。これは戦前からある古い地質学・鉱物学の教室に、地球物理と地球化学を取り入れて地球惑星科学の新しい教室に改組するのでそこに参加しないかという誘いです。すぐに前向きな返事をした後で、帰国後に東大化学の富永先生にご相談したところ、「広島大学はりっぱな旧制の官立大学なので良いでしょう」と激励していただきました。これは戦後かなりの期間、博士課程がある理学部は旧帝大、旧官立大に限られていたからです。最終的には鉱物学の竹野節夫教授のご推薦で、公募なしの一本

釣りで助教授として広島大学に移籍しました。1990年8月のことです。広島大学の地学教室は変成岩岩石学の伝統があり、原郁夫先生が教室をリードされていました。「あなたにはここで地球化学の歴史を作ってもらおう」と言われて感激しました。最初の一年は広島市中心部にある古い旧文理大の校舎（原子爆弾に被曝した建物）に入りました。1991年9月に東広島市に移転するので、分析装置などは移転後に東大から移すように言われました。

広大助教授になって初めの一年は講義の準備に時間を取られました。東大助手のころは講義の義務はなかったのですがどうしたら良いか分からず苦労しました。まず地球化学の基礎になる分析化学と放射化学を教えました。自分が学生だった頃に教えていただいたことはあまり役に立たず、結局一から勉強して講義をしました。学生として勉強することを実感しました。また、自分が育った東大化学教室と広大地学教室の違いを強く感じました。広島では、カリスマ的な教授のリーダーシップで教室を管理運営しているように思われました。ともかく1991年4月には分析装置がない状態で卒論生が来たので、全国共同利用の機関を連れ回すことになってしまいました。このころ野尻幸宏博士（後に弘前大教授）のご好意で、国立環境研究所で初めてコンフロー型の気体質量分析計を使わせていただきました。しばらくして東大地球物理の小嶋先生が定年退官されたので、使われなくなった古いNuclide社製の希ガス用質量分析計を広島大に移管しました。これでようやく自前でヘリウム同位体比が分析できるようになりました。この時、本当に良く協力してくれたのが大学院生の高畑直人さんです（後に東大助教）。

希ガス地球化学は物理や地球物理出身者により始められ、ヘリウムやアルゴンなど放射性起源の安定同位体の付加による同位体比の大きな変動をみてきました (Ozima and Podosek, 1982)。一方、炭素や酸素、窒素などの軽元素地球化学は化学者

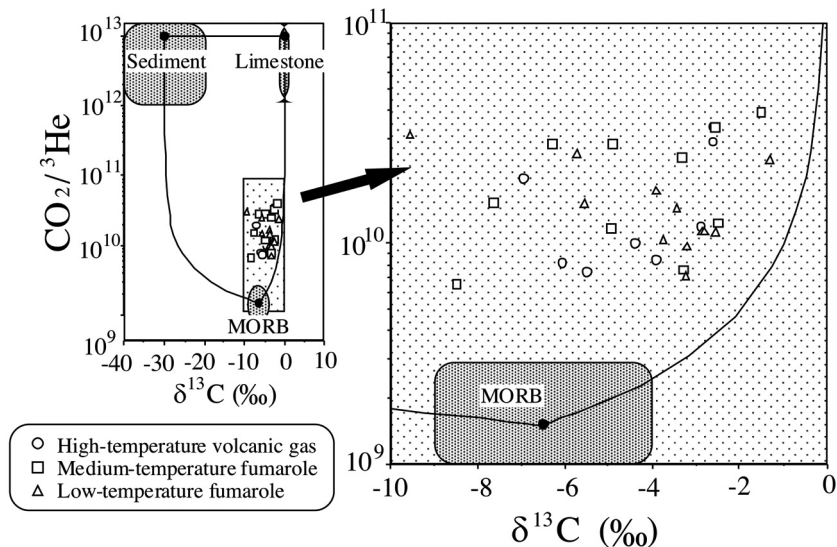


図3. 環太平洋の沈み込み帯の火山ガス中の炭素の起源. 横軸に炭素同位体比, 縦軸に $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比をとるとすべての試料は中央海嶺玄武岩 (MORB), 沈み込む堆積物中の有機物 (Sediment), 沈み込む炭酸塩 (Limestone) の3成分の炭素の混合で説明できます. マントル起源の炭素の寄与は約10%と推定されます.

により始められ, 化学反応や生物活動による同位体比の小さな変動をみてきました (Hoefs, 1984). 東大で希ガス同位体を研究し, 英国オープン大学で軽元素同位体を勉強した私は, 広島大地学教室でこの2つの技術を統合しようと考えました. ほぼ同じ時に, パリの第六大学に帰った Bernard Marty さんが統合的研究を始めました. 我々はこの後のほぼ十年にわたって, 一部は共同で他の一部は競争的に研究をすすめました. 始めに火山ガスや海嶺の玄武岩試料でヘリウム同位体と炭素同位体のカップリングを目指しました. ヘリウムは広島大の装置で分析できますが, 炭素同位体を測定できる質量分析計はありません. そこで全国共同利用の研究所である東京大学海洋研究所の野崎義行教授にお願いして海洋研の安定同位体質量分析計を使わせていただくことになりました. 実際の二酸化炭素の炭素同位体比測定は蒲生俊敬先生 (後に東大教授) と技術職員の堤眞さんに助けをいただきました. 草津白根火山や伊豆大島で個別の火山を議論した後, 環太平洋の火山データをまとめて沈み込み帯の火山ガス中の炭素の起源を定量的に議論しました (Sano and Marty, 1995). これまで火山ガス中の二酸化炭素の炭素同位体比

の変動は同位体分別により説明されていました. この研究では $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比を基にして, 沈み込んだ堆積物とマントル起源の炭素の混合で説明しました. 具体的には堆積物中の有機物起源の炭素 ($\delta^{13}\text{C}=-30\text{‰}$) と炭酸塩起源の炭素 ($\delta^{13}\text{C}=0\text{‰}$) が混合するとマントル起源の炭素 ($\delta^{13}\text{C}=-6.5\text{‰}$) と区別できないが, 別の因子である $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ 比を使えば3成分がきれいに区別できるという主張です (図3). 幸いなことに, この研究は火山ガス研究および気体地球化学の古典と言われるようになりました. そしてこのアイデアは同位体変動を議論する際の分別から混合へのパラダイム・シフトになりました.

6. 広島大学理学部教授時代の研究

広島大学の東広島市への移転が終わると1992年から地学教室の改組計画が動き出しました. 地学科から地球惑星システム学科になり, 文部省から1講座の増設が認められて地球物理の講座が新設されました. そこで助教授だった本多了さんが教授に昇進しました. 残念ですが当初考えた地球化学講座の増設はありませんでした. 一方で鉱床学の講座は, 添田晶先生の定年退官後は教授が不

在でした。そこで鉱床学あるいは地球化学という内容で教授公募となりました。本多教授から勧められて私も応募しました。その結果、1993年4月に広島大学理学部で教授に昇進させていただきました。その時37歳2ヶ月でした。教室主任の原先生から「異例の若さで教授にするのだから精進するように」と言われました。教授になっても教育と研究の面での大きな変化はありませんが、予算と人事に関する事務処理量が大きく増えました。また、しばらくして西川恭二理学部長から学部教務委員長に任命され、数学や物理など他学科のカリキュラムまで目を通して、理学部としての整合性を確かめました。この頃広島大学では大学院の重点化を目指しており、文部省から学部教育をおろそかにしていないという証拠を求められました。そのため外部から大学教育の識者をお呼びして学部教育に関するシンポジウムを主催しました。また、教授になったことで、助教授と助手を採用してよいと言われました。助教授としては始めに五十嵐丈二さん（後に東北大学教授）、ついで日高洋さん（後に名古屋大学教授）、助手として寺田健太郎さん（後に大阪大学教授）を採用しました。この時のスタッフは後にみなさん出世されています。

1995年になると教務委員長として頑張ったご褒美として、西川理学部長から文部省が始めた大型の競争的資金・大学院最先端設備備品費に広島大学理学部から応募することをお許いただきました。幸いにしてこの研究計画は採択されて、約2億4千万円の予算を獲得しました。当初の計画は大型の二次イオン質量分析計を購入することで、当時フランス・カメカ社のims-1270とオーストラリア・ASI社のSHRIMPが候補に登りました。両装置の性能を調べるため、原先生から提供されたジルコン鉱物のウラン-鉛年代測定を求めました。その結果より精度の高い年代値を与えたSHRIMPを購入することにしました。6000以上の高い質量分解能と高いイオンの透過率を達成するため、大型の二重収束のイオン光学系が必要に

なります。SHRIMPはims-1270より大きな半径の電磁石を持ち、その結果として同じ質量分解能で感度は2倍高いという結果でした。1996年の夏にSHRIMPは広島大に納入されました。この装置のシリアル番号は4でした。つまりSHRIMPとしては世界で4台目の装置です。もちろん日本では最初の装置であり、実績のある東大、京大ならともかく広島大に入ること、きちんと運用できるか日本中の地学研究者の注目を集めていました。この時、物理出身の寺田さんの尽力がなければ、装置の運用は難しかったでしょう。この装置の納入に先立ち地下の実験室の壁を壊して2つの部屋をまとめて7 m × 5 mの部屋を準備しました。また、総重量16トンに耐えるように床の補強工事も行いました。装置は1997年から運用を始め、1998年からルーチンでジルコンのウラン-鉛年代測定ができるようになりました。この運用では研究室スタッフの日高助教授の大きな助力がありました。そしてジルコンの年代測定だけでは面白くないので、世界で初めてアパタイトのウラン-鉛年代測定を実用化しました(Sano et al., 1999a)。アパタイトのウラン濃度はジルコンに比べると1/10から1/100なので苦労しました。開発した手法は世界最古の岩石(Sano et al., 1999b)、最初の地球生命の検討(Sano et al., 1999c)、歯の生物化石(Sano and Terada, 1999)に応用され、Nature誌をはじめとしてGeochim. Cosmochim. Acta誌やEarth Planets. Sci. Lett.誌に掲載されました。これらはすべて私が主著者の論文であり、1999年は生涯で最高の収穫年となりました。そして、清水洋教授（後に広島大学理学部長）が熊本大から広島大に移籍され、富永研出身の高橋嘉夫博士（後に東大教授）を助手に採用したことで、広島大の地球化学は2研究室に充実しました。

1996年にSHRIMPが納入されるころ揮発性元素の研究では、窒素同位体測定の準備が始まりました。これはイギリス留学中に勉強した技術を日本で実用化したいという希望があったからです。

この年に科研費の基盤研究 A として「ナノモル量の窒素同位体地球惑星化学」が採択され、希ガス用質量分析計 VG3600 を購入し窒素同位体測定用に改造しました。そして固体試料から真空破砕法や段階加熱法で抽出した気体を分離・精製し窒素を純化する真空ラインを作成しました。その結果、100 ピコモルレベルの窒素の同位体比を誤差 0.3% で分析可能にしました (Takahata et al., 1998)。これは当時の市販型の質量分析計より 3 桁、現在のコンフロー型の気体質量分析計よりも 1 桁高い感度を示しました。この技術開発には、大学院生の高畑さんを中心として卒業研究の西尾嘉朗さん (高知大学准教授) が協力してくれました。実際の試料は高温の火山ガス、中央海嶺や背弧海盆の玄武岩、ダイヤモンドなどを対象にしました。この応用には、西尾さん、山本順司さん (北海道大学准教授)、横地玲果さん (シカゴ大学研究員) が手伝ってくれました。また、データ解析において重要なのは、先にのべた炭素と同様に安定同位体と希ガス同位体のカップリングです。窒素同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) だけでは大気起源の窒素 ($\delta^{15}\text{N}=0\%$) とマントル起源の窒素 ($\delta^{15}\text{N}=-5\%$) と堆積物起源の窒素 ($\delta^{15}\text{N}=+7\%$) の混合物を区別できないからです。はじめは $\text{N}_2/{}^3\text{He}$ 比を因子として考えたのですが、マグマから火山ガスが遊離脱ガスする際に大きく分別することがわかりました。そこで $\text{N}_2/{}^{36}\text{Ar}$ 比を新しい因子として導入しました (Sano et al., 1998)。その結果、島弧の高温の火山ガス中の窒素をマントル起源、堆積物起源、大気起源の 3 成分の混合で説明できることがわかりました (図 4)。これが分別から混合へのパラダイム・シフトの第二弾です。1998 年 10 月には、ヘリウム、炭素、窒素、アルゴンといった揮発性元素同位体の一連の研究成果について、日本地球化学会の学会賞を受賞することができました。名誉なことに当時 42 歳という史上最年少の受賞でした (佐野, 2001)。

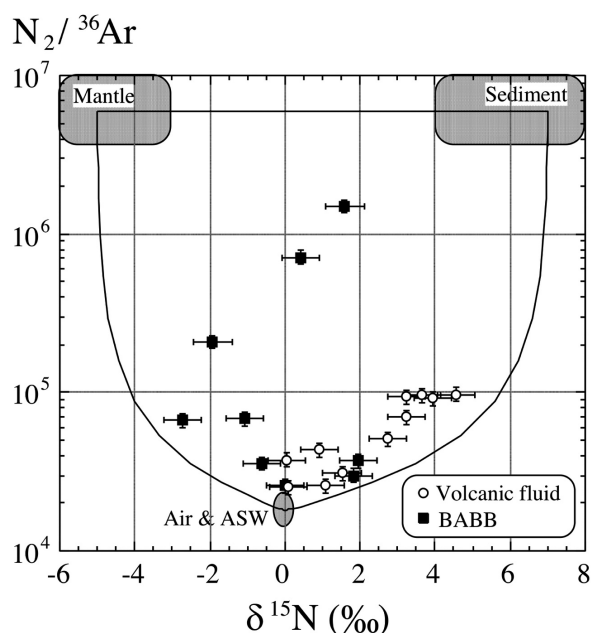


図 4. 環太平洋の沈み込み帯の火山ガスと背弧海盆玄武岩中の窒素の起源。横軸に窒素同位体比、縦軸に $\text{N}_2/{}^{36}\text{Ar}$ 比をとるとすべての試料は中央海嶺玄武岩 (MORB)、沈み込む堆積物 (Sediment)、大気あるいは水に溶けた大気 (Air & ASW) の 3 成分の窒素の混合で説明できます。マントル起源の窒素の寄与は最大で 50% と推定されます。

7. 東京大学大気海洋研究所教授時代の研究

1999 年から SHRIMP を用いた研究が一流の雑誌に多数掲載され、多額の予算を投じた成果が現れたことで肩の荷が降りていきました。また、窒素同位体を中心とした気体地球化学の研究も進んである種の満足感や精神的な余裕が生まれました。そこで広島大学より 6ヶ月のサバティカル休暇をいただきました。初めの 3ヶ月をアメリカ・カーネギー研究所、残りの 3ヶ月をフランス・ロレーヌ大学で過ごしました。前者は Eric Hauri 博士について、二次イオン質量分析計の研究を見学しました。後者では Bernard Marty 教授と揮発性元素同位体の研究を議論しました。この 6ヶ月は新しい技術を習得するのではなく、心身のリフレッシュに当てることができました。帰国すると東大理学部助手のころ親しくさせていただいた酒井均先生 (野崎先生の前任教授で東大化学・斎藤研・木村研一門) から海洋研で教授公募があるので応募してみたら良いと助言いただきました。東

大海洋研では2000年4月に大規模な改組があり、全16小部門を海洋物理や海洋化学など6部門にまとめる組織改革があり、新しく海洋環境研究センターが設立されました。そのセンターの海洋化学分野教授の公募でした。この年の5月の連休に野崎先生とお会いして状況の説明を受け丁寧に誘いいただきました。喜んで応募させていただいた結果、採用の知らせを受けて2001年3月着任となりました。教授選考過程での人事セミナーでは、今後行う研究として2点を挙げました。(1)希ガスをトレーサとした海洋深層循環の研究と(2)二次イオン質量分析計を用いた海洋古環境復元の研究です。

2001年3月に当時は東京都中野区南台にあった東大海洋研に移籍しました。この転出に際して希ガスおよび窒素用の質量分析計は移転しましたがSHRIMPは広島大に残置しました。その理由は移転費が3000万円を超える高額で海洋研には設置する部屋がないことです。さらに酒井先生の「上位校に移籍する場合に古い装置は移転せず、新たに装置を購入するのが研究者の礼儀である」というご意見をいただきました。幸い広島大に残したSHRIMPを使って寺田さんがアパタイトのウラン-鉛年代測定法に応用し、惑星科学分野で共同研究の様々な成果があがりました。例えば、これまでの定説を覆す古い年代の月の海の玄武岩が見つかり、Nature誌に掲載されました(Terada et al., 2007)。また、火星から飛来した隕石の年代測定も行いました。これらの成果は、移籍によるパブリケーションの空白を埋めてくれる作用となりました。そしてSHRIMPによる年代測定を中心にしてこれまでの揮発性元素地球化学の成果を併せて、小嶋先生のご推薦により2005年には地球化学研究協会から三宅賞を受賞することができました。この賞の礎となる三宅泰雄先生は東京教育大の教授を長く勤められましたが、斎藤研・木村研一門のご出身です(図1)。

一方、海洋研ではヘリウム同位体比をトレーサとして海洋深層水を高精度分析するために、野津

先生の許しを得て理学部からマイクロマス社製VG5400を移管させていただきました。また、助手として広島大でポストドクをしていた高畑さんを採用しました。研究船淡青丸を使って、ヘリウム分析用の海水試料の採取法の開発や希ガスの研究室を立ち上げる最中の2003年1月に、海洋無機化学分野の野崎教授が病気で急逝されました。後任人事では、北海道大学に教授として転出された蒲生先生にお願いして海洋研に戻っていただきました。2004年の夏には、私は研究船白鳳丸の首席研究者としてペルーのカヤオ港から東太平洋海膨を南緯25度で横切る形でタヒチまでの研究航海を行いました。ヘリウム同位体比の解析の結果、それまでに報告されていた南緯15度の断面とは全く異なるコンターマップが得られました(Takahata et al., 2005)。15度では海底火山から放出されたマントルヘリウムが東から西に数千kmに渡って流動しているのに対して(Lupton and Craig, 1981)、25度では全く滞留しているように見えました。この結果は深層循環のモデルに対する制約になり海洋物理と海洋化学をリンクする重要な成果になりました。また、この航海には私の研究室の大学院学生として西澤学さん(JAMSTEC 研究員)と白井厚太郎さん(東大准教授)が乗船していました。これらのヘリウム同位体の研究は海洋研の校費をベースに行っていましたが、2005年になってようやく科研費の基盤研究S「希ガスをトレーサとした太平洋における海洋循環の解明」が採択されました。この予算により英国のGV社と共同で開発していたヘリウム同位体用質量分析計(HELIX SFT)を購入しました。これまでのVG5400に比べてその性能は感度が10倍、精度が3倍に向上しました。その結果、数十アットモル(1×10^{-18})の ^3He の検出が可能になりました。その応用として海水中のトリチウム濃度測定があります。これまで海水や地下水のトリチウム濃度は、10リットル以上の水試料を50ccまで電解濃縮して液体シンチレーションカウンターで測定していました。一方、水試料を真

空に排気して金属容器に封じ込めて3ヶ月-6ヶ月間放置することで、トリチウムの β 壊変で生じる ^3He を検出してトリチウム濃度に戻すヘリウム・イングロー法があります。HELIX SFTを用いればイングロー法により50 ccの水試料で1TUのトリチウムが0.1 TUの誤差で分析できます。この分析法を応用して日本海の深層海水のベンチレーション年代を計算しました (Takahata et al., 2008)。また比較的新しい研究として、2011年東北地震後の日本海溝陸側斜面での底層海水のヘリウム同位体異常があります。地震後約1ヶ月で採取した海水中にマントル起源の兆候が確かに見られました。この結果から地震時に東北日本の下のマントルウエッジからプレート境界を通じてヘリウムが一気に海溝まで移動したという仮説を提案しました。この結果はしばらくしてNature Communication誌に掲載されました (Sano et al., 2014)。

希ガス同位体研究室の立ち上げが終わりつつある2004年に、概算要求で東大本部から文部省に要求していた二次イオン質量分析計の予算がタイミングよく採択されました。これは海洋研教授人事セミナーで話した研究計画の2番目の古環境プロジェクトであり、予算規模は約2億6千万円でした。先に述べた酒井先生のご助言が正しかったのです。再びSHRIMPあるいはims-1270という選択もありましたが、カメカ社の最先端装置・超高解像度二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) を購入しました。NanoSIMS装置にはカメカ社と我々が共同で開発した二重イオン検出器を搭載しました。この検出器を使えば、磁場を振らなくてもストロンチウム同位体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) や鉛同位体 ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) が測定可能です (佐野, 2008)。装置の立ち上げでは助手の高畑さん、大学院生の白井さんに頑張ってもらいました。当時の海洋古環境復元の研究は、生物が作る炭酸塩の硬組織であるサンゴ骨格、二枚貝殻、有孔虫殻、魚の耳石などに残された微量元素や酸素同位体の情報を引き出し議論していました。空間分解能の高い分析

法としては大別してマイクロドリリングと化学分解、同位体あるいは微量元素分析とレーザーアブレーション-ICP質量分析法がありました。空間分解能は前者が100ミクロン、後者が40ミクロン程度でした。NanoSIMSを用いれば技術的に数ミクロンでの微量元素測定は可能ですが、このレベルで均質な標準試料とルーチンの分析プロトコルが必要です。まず5ミクロンのスポットで炭酸塩中のMg, Sr, Ba, U濃度を正確に分析する手法を確立し、その技術を空間分解能2ミクロンまで拡張して有孔虫の殻に応用しました。その結果、厚さ20ミクロンの殻の中で数ミクロンの帯状のMg濃度の不均質性を発見しました (Kunioka et al., 2006)。さらに環境情報をモニターしながら飼育した大シャコ貝の殻の分析で、Sr/Ca比が約2時間の時間分解能で日射量のプロキシになること

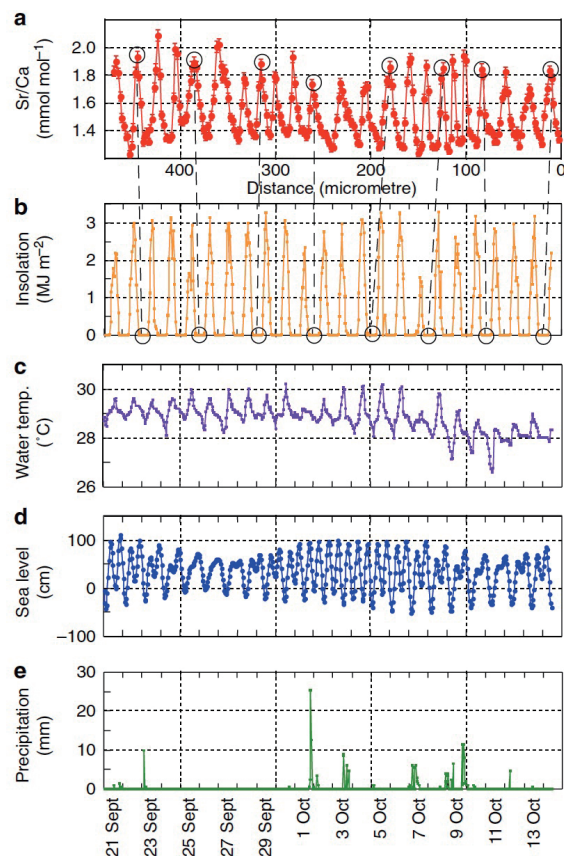


図5. シャコ貝殻中のSr/Ca比と環境情報。(a)成長線に沿った2ミクロンさざみのSr/Ca比の空間変化。(b)成長線に対応する日時の1時間あたりの日射量。(c)1時間あたりの表層海水の温度。(d)1時間あたりの海水位。(e)この間の降水量を示します。Sr/Ca比が水温でなく日射量のプロキシになることが分かります。

を明らかにしました (図5)。この成果はただちに Nature Communication 誌に掲載されました (Sano et al., 2012)。これらの成果を基礎として、2012 年から基盤研究 S「NanoSIMS を用いた超高解像度海洋古環境復元」が採択されました。これによって装置の維持が資金的に楽になりました。そして SHRIMP で培ったウラン-鉛年代測定法や同位体測定法を、NanoSIMS を用いてより小さなスポットで実用化しました。この手法はカナダ・ラブラドルの世界最古の生命 (Tashiro et al., 2017) や惑星探査機はやぶさが持ち帰った微粒子 (Terada et al., 2018) にも応用されています。過去 35 年の研究成果と上記の一連の発表に対して 2009 年 4 月には文部科学大臣表彰、2012 年 12 月にはアメリカ地球物理連合フェロー、2013 年 2 月には島津賞、2014 年 7 月には内閣総理大臣賞、2016 年 9 月にはフランス・ロレーヌ大学で名誉博士号、2019 年 1 月には中国・天津大学で名誉教授、8 月にはアメリカ地球化学会と欧州地球化学協会合同のフェローを受賞することができました。

8. 研究のまとめと謝辞

ここまで述べてきたように私の研究は分析技術としては (1) ヘリウムを中心とした希ガス同位

体分析、(2) 窒素と炭素の安定同位体分析、(3) SHRIMP を用いたウラン-鉛年代測定、(4) NanoSIMS を用いた微量元素分析が挙げられます。一方、その応用としては地球惑星科学の幅広い分野に適用されましたが、大気海洋、地球生命圏、宇宙惑星、固体地球に大別されます。前者を横軸に、後者を縦軸にとって表したのが図6です。図中の数字は講演会前の 2019 年 3 月末での英文査読付き SCI 規格の論文数です。もっとも大きな数値は希ガス同位体を用いた固体地球の研究で、次は窒素、炭素同位体の研究です。これらは東大理学部と広島大理学部での研究が主なものです。一方、東大海洋研に移籍してからは希ガスを用いた大気海洋の研究と NanoSIMS を用いた地球生命圏の研究が主となっています。結局、この時点で英文論文は 253 報、その内で主著者の論文は 69 報でした。総引用数と H-index はデータベースにより異なりますが、おのこの Google scholar で 9917 と 52、Research gate で 8596 と 47、Scopus で 7163 と 43 でした。獲得した競争的資金は、代表として科研費の基盤 S が 2 回、基盤 A が 2 回で小さなものや分担も加えると合計で約 4 億円、それから大学院最先端設備備品費の 2 億 4 千万円と概算要求の 2 億 6 千万円となります。私の研究業績が総額で 9 億円の研究予算に見合う

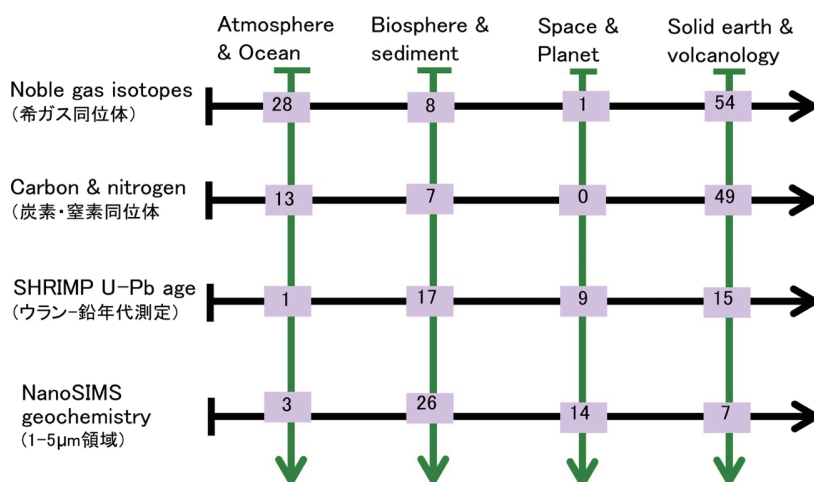


図6. 2019年3月末の時点で発表した英文査読付き論文の数とその内訳。横軸は分析手法を表します。縦軸はその応用分野です。希ガス同位体と炭素・窒素同位体を用いた固体地球の研究は主として東大理学部と広島大理学部で行なったものです。東大海洋研では希ガスを用いた大気海洋の研究と NanoSIMS を用いた地球生命圏の研究が多いです。

ものか自信がありません。単純に論文数で割り算すると一報あたり 350 万円強になってしまいます。すいぶん高いもののような気がします。これはともかく東大理学部助手の採用時に脇田先生からいただいた目標に対して、Nature 誌に 7 報（内主著 3 報，責任著者 1 報），Science 誌に 2 報（内主著 1 報），Nature 姉妹誌に 5 報（内主著 2 報）の論文を発表できました。海洋化学学術賞で評価された研究成果は私一人の力ではなく，指導いただいた先生，一緒に研究した同僚や大学院の学生さんたちの協力のおかげです。本文にお名前をあげさせていただいた人々に加えて，火山ガスの化学的研究では米国・アリゾナ州立大学の Stanley Williams 教授，米国・スクリプス研究所の故 David Hilton 教授，米国・ニューメキシコ州立大学の Tobias Fischer 教授，イタリア地球物理学火山学研究所の Franco Italiano パレルモ支所長，Antonio Caracausi 博士，東海大学の長場武教授，産総研の篠原宏志博士，東大・大海研の鹿児島渉悟助教，地下水と地震の研究では米国・デラウェア大学の Neil Sturchio 教授，スイス連邦工科大学の Rolf Kipfer 教授，Yama Tomonaga 博士，カナダ・ケベック大学の Daniele Pinti 教授，韓国極地研の長尾敬介教授，東北大学の長谷川昭名誉教授，Dapeng Zhao 教授，九州大学の尾上哲治教授，京都大学の柴田智郎准教授，天然ガスの研究では台湾国立大学の故 Frank Yang 教授，中国・天津大学の Sheng Xu 教授，中国科学院地質学地球物理学研究所の Guodong Zhang 教授，産総研の坂田将上級主任研究員，名古屋大学の角皆潤教授，SHRIMP を用いた年代測定の研究ではオーストラリア国立大学の Bill Compston 教授，大阪大学の故松田久教授，科学博物館の横山一己元部長，堤之恭研究員，九州大学の清川昌一准教授，NanoSIMS を用いた古環境の研究では東大教養学部の磯崎行雄教授，小宮剛教授，北海道大学の渡邊剛講師，大阪教育大の堀真子准教授，東北大学の石田章純助教，惑星科学では東大理学部の杉浦直治名誉教授，茨城大学の橋爪光教授，藤谷

渉助教，JAXA の小池みずほ博士研究員，最後に海洋深層循環の研究では東大・大海研の小池勲夫元所長，植松光夫名誉教授，天川裕史研究員，小畑元教授，藤尾伸三准教授，田中潔准教授，九州大学の石橋純一郎准教授の皆様に感謝いたします。また，高橋嘉夫さん，寺田健太郎さん，西澤学さん，横地玲果さんには本稿を読んでいただき，丁寧なコメントをいただきました。

参考文献

- Hoefs, J. (1984) Stable Isotope Geochemistry, Springer-Verlag, 241 p.
- Kunioka, D., Shirai, K., Takahata, N., Sano, Y., Toyofuku, T. and Ujiie, Y. (2006) Microdistribution of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios in *Pulleniatina obliquiloculata* test by using a Nano-SIMS; Implication for the vital effect mechanism. *G-Cubed* **7**, Q12P20.
- Lupton, J.E. and Craig, H. (1981) A major helium-3 source at 15°S on the East Pacific Rise, *Science* **214**, 13-18.
- Mamyrin, B.A. and Tolstikhin, I.N. (1984) Helium Isotopes in Nature, Elsevier, 273 p.
- Ozima, M. and Podosek, F.A. (1983) Noble Gas Geochemistry, Cambridge Univ. Press, p. 367.
- 斎藤信房編 (1988) 大学実習 分析化学 裳華房, p. 453.
- 佐野有司，富永健 (1982) 中国古銭の元素の偏析に関する研究，*古文化財の科学*, **27**, 12-17.
- Sano, Y., Tominaga, T. and Wakita H. (1982a) Elemental and isotopic abundances of rare gases in natural gases obtained by a quadrupole mass spectrometer. *Geochemical Journal*, **16**, 279-286.
- Sano, Y., Tominaga, T., Nakamura, Y. and Wakita, H. (1982b) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios of methane-rich natural gases in Japan. *Geochemical Journal*, **16**, 237-245.

- Sano, Y., Nakamura, Y., Wakita, H., Urabe, A. and Tominaga, T. (1984) Helium-3 emission related to volcanic activity. *Science*, **224**, 150–151.
- Sano, Y. and Wakita, H. (1985) Geographical distribution of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 8729–8741.
- Sano, Y., Toyoda, K. and Wakita, H. (1985) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios of marine ferromanganese nodules. *Nature*, **317**, 518–520.
- Sano, Y., Wakita, H. and Huang, C.-W. (1986) Helium flux in a continental land area: Estimated from $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio in northern Taiwan. *Nature*, **323**, 55–57.
- 佐野有司 (1988) ヘリウム同位体比とテクトニクス. *地球化学*, **22**, 1–11.
- Sano, Y. and Pillinger, C.T. (1990) Nitrogen isotopes and N_2/Ar ratios in cherts; An attempt to measure time evolution of atmospheric $\delta^{15}\text{N}$ value. *Geochemical Journal*, **24**, 315–325.
- Sano, Y. and Marty, B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, **119**, 265–274.
- Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y. and Marty, B. (1998) Nitrogen recycling in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, **25**, 2289–2292.
- Sano, Y., Oyama, T., Terada, K. and Hidaka, H. (1999a) Ion microprobe U-Pb dating of apatite. *Chemical Geology*, **153**, 249–258.
- Sano, Y., Terada, K., Hidaka, H., Yokoyama, K. and Nutman, A.P. (1999b) Palaeoproterozoic thermal events recorded in the ~4.0 Ga Acasta gneiss, Canada: Evidence from SHRIMP U-Pb dating of apatite and zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 899–905.
- Sano, Y., Terada, K., Takahashi, Y. and Nutman, A.P. (1999c) Origin of life from apatite dating? *Nature*, **400**, 127.
- Sano, Y. and Terada, K. (1999) Direct ion microprobe U-Pb dating of fossil tooth of a Permian shark. *Earth and Planetary Science Letters*, **174**, 75–80.
- 佐野有司 (2001) 揮発性元素同位体による火山化学・環境化学の研究. *地球化学*, **35**, 43–59.
- 佐野有司 (2008) 二次元高分解能二次イオン質量分析計 (NanoSIMS) を用いた鉛とストロンチウム同位体測定. *RADIOISOTOPES* **57**, 579–591.
- Sano, Y., Kobayashi, S., Shirai, K., Takahata, N., Matsumoto, K., Watanabe, T., Sowa, K. and Iwai, K. (2012) Past daily light cycle recorded in strontium/calcium ratios of giant clam shell. *Nature Communications* **3**, 761.
- Sano, Y., Hara, T., Takahata, N., Kawagucci, S., Honda, M., Nishio, Y., Tanikawa, W., Hasegawa, A. and Hattori, K. (2014) Helium anomalies suggest a fluid pathway from mantle to trench during the 2011 Tohoku-oki earthquake. *Nature Communications* **5**, 3084.
- Takahata, N., Nishio, Y., Yoshida, N. and Sano, Y. (1998) Precise isotopic measurements of nitrogen at the sub-nanomole level. *14*, 485–491.
- Takahata, N., Agarwal, M., Nishizawa, M., Shirai, K., Inoue, Y. and Sano, Y. (2005) Helium-3 plume over the East Pacific Rise at 25°S. *Geophysical Research Letter*, **32**, L11608.
- Takahata, N., Sano, Y., Horiguchi, K., Shirai, K. and Gamo, T. (2008) Helium isotopes of seawater in the Japan Sea. *Journal of Oceanography*, **64**, 293–301.

- Terada, K., Anand, M., Sokol, A.K., Bischoff, A. and Sano, Y. (2007) Cryptomare magmatism 4.35 Ga ago recorded in lunar meteorite Kalahari 009. *Nature* **450**, 849–852.
- Terada, K., Sano, Y., Takahata, N., Ishida, A., Tsuchiyama, A., Nakamura, T., Noguchi, Y., Karouji, Y., Uesugi, M., Yada, T., Nakabayashi, M., Fukuda, K., and Nagahara, H. (2018) Thermal and impact histories of 25143 Itokawa recorded in Hayabusa particles. *Scientific Reports* **8**, 11806.
- Tashiro, T., Ishida, A., Hori, M., Igisu, M., Koike, M., Méjean, P., Takahata, N., Sano, Y., Komiya, T. (2017) Early trace of life from 3.95 Ga sedimentary rocks in Labrador, Canada. *Nature* **549**, 516–518.
- Wakita, H. and Sano, Y. (1983) $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in CH_4 -rich natural gases suggest magmatic origin. *Nature* **305**, 792–794.