



# 同位体比の定義と標準

日 高 洋, 赤 木 右

近年、地球や環境に関連した科学分野において同位体比データの重さがますます大きくなってきています。今回の入門講座では、同位体比分析を実際に行う際のイントロダクションになるように、同位体比の定義と標準(1号)、同位体比測定の精度と確度(2号)、同位体比を測るための分離法(3号)、同位体比を測るための分析法(4号)、生元素の応用(環境化学)(5号)、重元素の応用(環境化学と年代測定)(6号)について、連載する予定です。

「ぶんせき」編集委員会

タの見直し等が行われている。見直しの対象となる同位体存在度データは、論文誌に公表されている地球上の一般の試料を測定したものであり、隕石などの地球外物質のデータは含まれない。新しい同位体測定データをも含めて、SIAMによって見直しされた元素の同位体組成は、実験室内でもっともよく取り扱われる化学試薬・物質に含まれる同位体組成を代表した値「代表的な同位体組成(representative isotopic composition)」として取り扱われている<sup>1)</sup>。したがって、これは自然界に最も多く存在する物質の同位体組成を反映しているとは限らない。

## 1 はじめに

天然に存在する物質中の元素の同位体組成は一見均一のように思えるが、実は自然界の様々な過程の影響を受けて変動することがあるため、必ずしも一定の値にはなっていない。したがって、元素の安定同位体組成の変動を利用して物質の地球規模での物質循環を考察したり、その物質が置かれていた物理化学的な環境あるいは生物学的要因の寄与を推定するなどトレーサーとして使用することが可能となる。巨視的スケールだけでなく、近年では1~1000 μmの局所領域における同位体測定を可能とするイオンマイクロプローブの出現により、微視的な同位体比の変動が確認されるようになってきている。

国際純正・応用化学連合(international union of pure and applied chemistry, 以下 IUPAC)無機化学部門の原子量及び同位体存在度委員会(commission on atomic weight and isotopic abundances, 以下 CAWIA)では、隔年、元素の原子量を改正する作業を行っている。その前過程で、CAWIAに属している同位体存在度測定小委員会(subcommittee for the isotopic abundance measurements, 以下 SIAM)によって同位体存在度のデー

## 2 同位体比が変化する要因

地球上においては、主に放射壊変、物理化学的分別、生物学的過程によって同位体比が変動を起こす。放射壊変は一定の割合で起こり、物理化学的分別や生物学的分別は同位体の質量に依存して起こるため、これらの同位体変動は以下に述べるように地球化学的に重要な情報をもたらす。また、近年、質量に依存しない同位体変動も見いだされている。

### 2.1 放射壊変

天然に存在する同位体の中には、その原子核の不安定性からα線、β線、γ線を放出して安定な原子核へ放射壊変するものが存在する。この放射壊変を利用して岩石・鉱物等の形成年代を決定したり、地球規模での物質循環のモニタリングへ応用することができる。

放射壊変を起こす同位体が減っていく速度はその同位体の現存する数(N)に比例することが知られている。

$$-\frac{dN}{dt} \propto N$$

上式における比例定数を壊変定数(λ)といい、上式は

Introduction of Isotopic Ratio Analysis Definitions and Standard Materials for Isotopic Ratios.

表 1 年代測定に用いられる放射壊変系について

放射壊変系	壊変の様式	壊変定数 $\lambda$ (/年)	半減期 (年)
$^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$ ( $^{40}\text{Ca}$ )	$\beta$ (電子捕獲)	$5.46 \times 10^{-10}$	$1.27 \times 10^9$
$^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$	$\beta$	$1.42 \times 10^{-11}$	$4.88 \times 10^9$
$^{138}\text{La}-^{138}\text{Ce}$ ( $^{138}\text{Ba}$ )	$\beta$ (電子捕獲)	$6.60 \times 10^{-12}$	$1.05 \times 10^{11}$
$^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$	$\alpha$	$6.54 \times 10^{-12}$	$1.06 \times 10^{11}$
$^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$	$\beta$	$1.83 \times 10^{-11}$	$3.78 \times 10^{10}$
$^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$	$\beta$	$1.61 \times 10^{-11}$	$4.3 \times 10^{10}$
$^{190}\text{Pt}-^{186}\text{Re}$	$\alpha$	$1.07 \times 10^{-12}$	$6.5 \times 10^{11}$
$^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$	$\alpha$ および $\beta$	$4.95 \times 10^{-11}$	$1.40 \times 10^{10}$
$^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$	$\alpha$ および $\beta$	$9.84 \times 10^{-10}$	$7.04 \times 10^8$
$^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$	$\alpha$ および $\beta$	$1.55 \times 10^{-10}$	$4.47 \times 10^9$

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

と書き直すことができる。これを積分すると、

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (\text{ただし } N_0 \text{ は初期値})$$

つまり、放射壊変を起こす同位体は、時間とともに指数関数的に減っていく。なお、放射壊変を起こす同位体によってその壊変定数  $\lambda$  は決まっている。例えば、 $^{87}\text{Rb}$  は  $1.42 \times 10^{-11}$ /年の壊変定数(半減期 488 億年)をもって  $^{87}\text{Sr}$  へと  $\beta$  壊変する。これを利用して地球上の岩石試料や地球外物質として月岩石や隕石の年代測定に用いられている。このほか、 $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$ ,  $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ ,  $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$  などの放射壊変系を利用した年代測定が地球科学の研究分野で一般に用いられている(本講座 6 回目で詳しく取り扱う予定)。同位体を測定する質量分析機器の性能の向上により、近年では  $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ ,  $^{190}\text{Pt}-^{186}\text{Os}$  などの放射壊変系も年代測定に活用されている。表 1 に年代測定に用いられている放射壊変系についてまとめた。

## 2.2 質量に依存した同位体分別

質量が異なる同位体は同位体効果によって物理化学的性質が異なっている。例えば、水の融点は軽水と重水では  $3.8^\circ\text{C}$  異なる。同位体効果は質量に対して質量の差 ( $\Delta M/M$ ) が大きいほど顕著に現れ、水素が最も強い同位体分別を受け(詳細は 5 に後述)、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、塩素等の同位体分別は以前からよく知られている。また、最近では分析技術の進歩によってマグネシウム、カルシウム、鉄、銅、スズなどがかなり重い元素についても報告されるようになってきた。天然において起こる質量に依存する同位体分別は同位体効果によるが、移動と反応の双方が起こる自然界では次に示す三つの段階を考える必要がある。第一に同位体交換反応、第二に反応速度、第三に分子拡散である。以下、順に説明する。

同位体交換反応は、二つの異なる分子において同位体の差によって分子の安定性が異なることによる。例えば、次の反応において右と左では自由エネルギーが異なる。



上式における両辺の自由エネルギーの差を  $\Delta G$  とするとわずかに負となる。すなわち右辺の方が安定である。同位体交換反応は平衡論的現象である。それに対し二番目の反応速度の差は速度論的現象である。重い同位体との結合のほうが軽い同位体との結合よりもポテンシャルエネルギーが低く、切断により大きなエネルギーが必要になり、頻度が小さくなる。最後の分子拡散では、例えば気体分子の場合、分子の平均速度は分子量の平方根に反比例する。そのため、軽い分子のほうが重い分子よりも速く広がったり、移動することができる。

これらの三つ原因の異なる同位体効果が天然では重なって起こっている。そのことにより単純な解析が困難になることも多いが、逆にどの効果がどのくらい起こっているかを解析することによって循環についての知見が得られることもある。これら三つの原因で共通して分別の大きさが質量の差  $\Delta M$  にほぼ比例する。従って  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  の三つの同位体を持つ組では、元が同じであれば、 $M_2 - M_1$  と  $M_3 - M_1$  の比は定数であるため、質量数  $M_2$  と  $M_1$  の同位体比の変化を質量数  $M_3$  と  $M_1$  の同位体比の変化に対してプロットすると一本の直線になる。これを質量分別直線と呼ぶ。そのため地球上のすべての物質について  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  をプロットすると一本の直線上に並ぶが、元の異なる火星の隕石は同じ傾きであるものの異なる切片を持つ直線を構成する。また、月試料は地球と同じ直線上にプロットされる。このことは、火星と異なり月は地球と物質的に共通の起源をもつことを示している<sup>2)3)</sup>。最近、火星上の生命の存在を巡りセンセーションを巻き起こした隕石が火星に由来するものであることの決定的な証拠は、酸素同位体比の測定によってなされた<sup>4)</sup>。

## 2.3 質量に依存しない同位体分別

質量に依存しない同位体分別効果は地球大気中の  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  分子あるいは火星起源隕石中の炭酸塩鉱物の酸素同位体比から見いだされている<sup>5)</sup>。図 1 に酸素分子からオゾンが生成される過程で見られる同位体分別を示す。通常の物理化学過程によって起こる「質量に依存した同位体分別」の場合、酸素同位体は図中の実線(質量分別直線)上で変動を起こすが、酸素分子からオゾンが生成された場合、生成物であるオゾンおよび未反応物の酸素分子の同位体は質量分別直線から離れる。つまり質量に依存しない同位体分別が生じている。質量に依存しない同位体分別効果のメカニズムについては、例

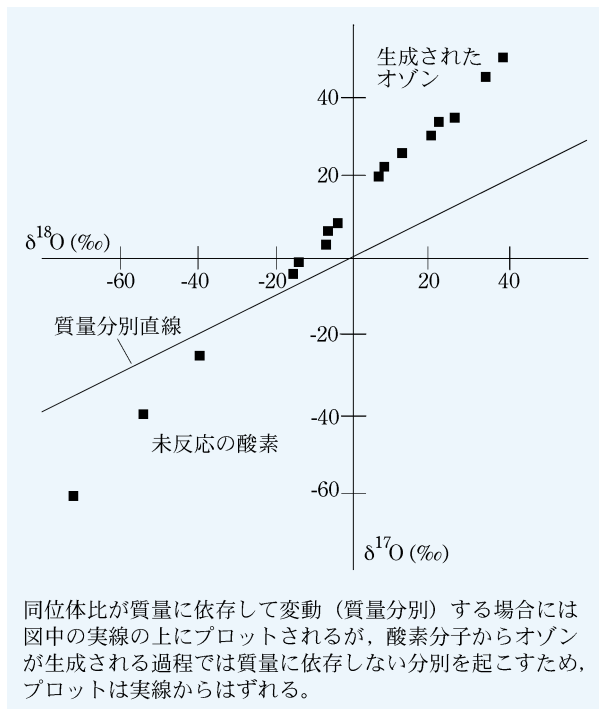


図1 酸素からオゾンが生成される際の同位体分別<sup>5)</sup>

例えばオゾンの場合、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  に対する  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  あるいは  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  などの分子種の非対称性に由来する安定性などの性質の違いなどが仮説として挙げられているが、明らかではない。さらに最近では、気相での光重合反応によって硫黄同位体にも質量に依存しない同位体分別効果が見いだされている<sup>6)</sup>。

#### 2.4 地球外物質が受ける影響

上記2.1から2.3に加えて、地球外物質においてはさらに別の影響を受けることがある。地球は厚い大気に覆われているため、地球上物質の元素同位体組成が宇宙線の影響で乱される割合は極めて低い。これに対して隕石・月の岩石などの地球外物質の多くは、高エネルギーのプロトンを主成分とする宇宙線がもたらす作用によって原子核の破砕（spallation）や原子核への中性子捕獲（neutron capture）などが生じ、元素同位体組成に変動をもたらす。

また、太陽系内の始原物質である隕石には、太陽系外に起源をもつ星間塵<sup>じん</sup>が含まれていることが知られている。炭素質コンドライト隕石中に含まれている炭化ケイ素（SiC）、ダイヤモンド、グラファイトの多くはこれに相当し、これまでの太陽系内の物質からは考えられない同位体組成を有している。詳細な同位体組成測定データから、これらの物質は主に小中質量の恒星が進化末期にたどりつく漸近巨星分岐星（asymptotic giant branch stars）に起源をもつものであると考えられている<sup>7)</sup>。

### 3 同位体比の表示法

#### 3.1 軽元素の同位体分別係数と同位体比変化の表示方

二つの物質 a と b の間における同位体の分配は分別係数  $\alpha$  を用いて次のように表される。

$$\alpha_{a-b} = \frac{R_a}{R_b}$$

これまで同位体分別係数を議論するような元素は H, Li, B, C, N, O などのような軽元素に限られており、ここで用いられる  $R$  は  $^2\text{H}/^1\text{H}$  (D/H),  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  のように、着目する元素の中で一番存在度の高い同位体を分母にとり、二番目に存在度の高いものを分子にとって表す。

同位体分別係数 ( $\alpha$ ) は相互作用のある二つの異なるフェイズについて実測して求められる。もしも、この係数が先の反応速度や拡散の無視できる同位体交換平衡が成立する条件で求められた数値であれば、同位体交換平衡定数に換算することができるため、度々定数のような扱いを受ける。通常  $\alpha$  の値は 1 に非常に近く、二つの相の間の関係を議論する場合には、一方の同位体比と他方の同位体比を比較してその差を千分偏差 (‰) で表すことが多い。これを  $\Delta$  値と呼ぶ。

$$\Delta_{a-b} = \left( \frac{R_a}{R_b} - 1 \right) \times 1000 = (\alpha_{a-b} - 1) \times 1000$$

$\Delta$  値は相対的な目盛りである。 $\alpha$  が定数的な扱いを受けることがあるように  $\Delta$  値も定数的な扱いを受けることがある。自然界において、水の酸素の同位体と炭酸カルシウムの酸素同位体との関係、捕食者の窒素の同位体と被食者の窒素の同位体の関係のように両者の関係が明らかでない場合には  $\Delta$  値は便利である。 $\Delta$  値は両者を支配する環境によって決められるため、逆にその環境を解読することができる。

同位体比は基準として用いる国際標準との相対表記で行うことが国際的な取り決めとなっている。その場合、 $\delta$  表記と呼ばれ、測定試料のもつ同位体比 ( $R_X$ ) の標準試料の同位体比 ( $R_{\text{STD}}$ ) からの相対的なずれとして以下のように定義される。

$$\delta_X = \left( \frac{R_X}{R_{\text{STD}}} - 1 \right) \times 1000$$

基準として用いる国際標準には水素、酸素では SMOW (standard mean ocean water), 炭素は PDB (belemnite from peedee formation), 窒素は  $\text{N}_2$  (atm.) (air nitrogen), そして硫黄は CDT (troilite from the canyon diable iron meteorite) が指定されている。しかし、窒素などを除きこれらの基準として用

いる国際標準は仮想的なものであったり、入手できないものがある。そのため、別にこれらの基準として用いる国際標準との関係の分かっている新しい国際標準が頒布されている（最近では、水素、酸素については SMOW の代わりに実際に入手できる VSMOW (vienna standard mean ocean water) を基準に用いるようになってきている)。その場合、次のような計算を行い、元の国際標準を基準とした値に換算しなければならない。

$$\delta_X = \left[ \left( \frac{\delta_{\text{Actual St}}}{1000} + 1 \right) \left( \frac{\delta_{X-\text{Actual St}}}{1000} + 1 \right) - 1 \right] \times 1000$$

上式において、 $\delta_{X-\text{Actual St}}$  は実際頒布されている国際標準を基準とした試料の  $\delta$  値、 $\delta_X$ 、 $\delta_{\text{Actual St}}$  は基準として用いる国際標準をもとにした  $\delta$  値である。実際には各々の実験室において作業標準を作成し、これを頒布されている基準と比較し作業標準の  $\delta$  値を求め、作業標準を基にした  $\delta_{x-\text{作業標準}}$  を上式を用いて換算する。

さて、 $\delta$  値は定数としての色彩の濃い  $\Delta$  値や  $\alpha$  に変換する必要があることも多い。

$$\delta_a - \delta_b = \Delta_{a-b} = (\alpha_{a-b} - 1) \times 1000$$

しかし、実際には  $\Delta$  と  $\alpha$  の換算は  $\alpha$  が 1 に近いときに成立する近似式を用いることもある。

$$\Delta_{a-b} \approx \ln \alpha_{a-b} \times 1000$$

その訳は理論的に同位体交換平衡が成り立てば  $\alpha$  値の対数値は（特に高温域であれば）その時の絶対温度の二乗に反比例することが分かっているからである。

### 3.2 同位体効果による同位体比の特徴的な変動

上で述べたように、同位体交換反応が成立するような平衡系では同位体分別係数 ( $\alpha$ ) はほぼ定数となるが、逆に速度論が大きく左右するような系では同位体比の分別は連続になるだけでなく、予想外の大きな変動が生じることがある。その様子を表したのがレイリーの蒸留モデルと呼ばれるモデルである<sup>8) - 10)</sup>。このモデルにおいては、水を蒸発させる際に、局所的には同位体交換平衡を保ちながら蒸留し、一旦蒸発した成分は速やかに移動し、再び水と同位体交換平衡になることはないと仮定する。そのとき各部分の同位体比の変動を与える式として次式が成立する。

残った水の同位体比 ( $R_1$ )

$$R_1 = R_{10} f^{\alpha-1}$$

そのときに蒸発中の水蒸気の同位体比 ( $R_v$ )

$$R_v = \alpha R_{10} f^{\alpha-1}$$

既に蒸発した水蒸気の平均同位体比 ( $\bar{R}_v$ )

$$\bar{R}_v = R_{10} \frac{1-f^\alpha}{1-f}$$

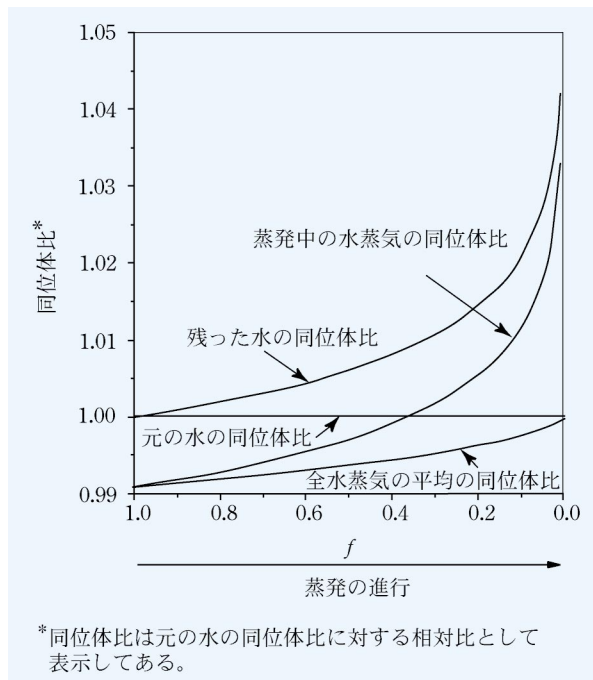


図2 蒸留に伴う水蒸気-水間の同位体比の変動

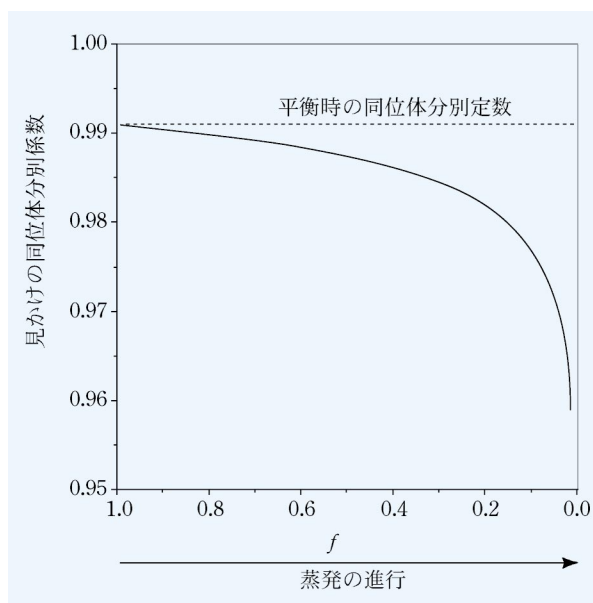


図3 水蒸気-水間の同位体分別係数

ただし  $\alpha$  は平衡下で定義される水蒸気と水間の同位体交換反応における同位体分別係数とする。

$$\alpha = \left( \frac{R_v}{R_l} \right)_{\text{equilibrium}}$$

また、 $f$  は最初の水の量に対する残った水の量の割合を表し、蒸留の進行に従い 1 から 0 に変化する。 $R_{10}$  は最初の水の同位体比組成である。そのときには図 2 のような同位体比の変化を示す。図 2 をみると理解できるように、最初の同位体比とかけ離れた重い同位体比が部分的に生じることがある。実際天然では、この式が成

立するような系が度々報告されている。

既に蒸発した水蒸気の平均同位体比と残った水の同位体比とを比べた見掛けの分別係数を図3に示すが、このような場合には見掛けの分別定数 ( $\alpha^*$ ) は  $\alpha$  と異なり連続的に変化する。見掛けの分別定数は分別過程に固有の定数ではないことに注意していただきたい。

$$\alpha^* = \frac{\bar{R}_v}{R_1} = \frac{1 - f^\alpha}{(1 - f)f^{\alpha-1}}$$

3.3 重元素 (Sr, Nd, Hf など) の同位体比の表示法  
重元素では同位体比  $R$  を直接表示することが多いが、変動は軽元素に比べ小さいためさらに変動を拡大し、

表2 同位体比測定のための標準物質

元素	基準として用いられる国際標準物質	その他の国際標準
H	VSMOW (水: $\delta^2\text{H} = 0$ )	SLAP (水: -428), GISP (水: -189.7), NBS22 (原油: -120), NBS30 (黒雲母: -65.7), NGS1 ( $\text{CH}_4$ : -138), NGS2 ( $\text{CH}_4$ : -173) および $\text{C}_2\text{H}_6$ : -121, NGS3 ( $\text{CH}_4$ : -176), IAEA-CH-7 (ポリエチレン: -100.33)
Li	L-SVEC (NIST RM8545) ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : $\delta^7\text{Li} = 0$ )	IRMM-015 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : -996), IRMM-016 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : 0)
B	NIST SRM951 ( $\text{B}(\text{OH})_3$ : $\delta^{11}\text{B} = 0$ )	IRMM-011 ( $\text{B}(\text{OH})_3$ : -0.16), NIST SRM952 ( $\text{B}(\text{OH})_3$ : -987), IRMM-610 ( $\text{B}(\text{OH})_3$ : -987)
C	VPDB (矢石化石: $\delta^{13}\text{C} = 0$ )	NBS18 ( $\text{CaCO}_3$ : -5.01), NBS19 ( $\text{CaCO}_3$ : +1.95), IAEA-CO-1 ( $\text{CaCO}_3$ : +2.48), IAEA-CO-8 ( $\text{CaCO}_3$ : -5.75), L-SVEC ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : -46.48), IAEA-CO-9 ( $\text{BaCO}_3$ : -47.12), USGS24 (グラファイト: -15.99), NBS22 (原油: -29.74), IAEA-C-6 (ショ糖: -10.43), NGS1 ( $\text{CH}_4$ : -29.0, $\text{C}_2\text{H}_6$ : -26.0, $\text{C}_3\text{H}_8$ : -20.8), NGS2 ( $\text{CH}_4$ : -44.7, $\text{C}_2\text{H}_6$ : -31.7, $\text{C}_3\text{H}_8$ : -25.5), NGS3 ( $\text{CO}_2$ : -8.2, $\text{C}_2\text{H}_6$ : -72.7, $\text{C}_3\text{H}_8$ : -55.6), IAEA-CH-7 (ポリエチレン: -31.83), NIST RM8562 ( $\text{CO}_2$ : -3.76), NIST RM8563 ( $\text{CO}_2$ : -41.56), NIST RM8564 ( $\text{CO}_2$ : -10.45)
N	大気 ( $\delta^{15}\text{N} = 0$ )	NSVEC ( $\text{N}_2$ ガス: -2.77), NBS14 ( $\text{N}_2$ ガス: -1.18), IAEA-N-1 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +0.43), IAEA-N-2 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +20.32), IAEA-NO-3 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +4.69), IAEA-N-1 ( $\text{KNO}_3$ : +4.69), IAEA-305A ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +39.8), IAEA-305B ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +375.3), IAEA-310A ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ : +47.2), IAEA-310A ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ : +47.2), IAEA-311 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +4693), USGS25 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : -30.25), USGS26 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : +53.62), USGS32 ( $\text{KNO}_3$ : +179.2)
O	VSMOW (水: $\delta^{18}\text{O} = 0$ )	GISP (水: -24.78), SLAP (水: -55.5), NBS30 (黒雲母: -5.24), NBS28 ( $\text{SiO}_2$ : +9.58), NBS127 ( $\text{BaSO}_4$ : +9.4), IAEA-SO-5 ( $\text{BaSO}_4$ : +12.5), IAEA-SO-6 ( $\text{BaSO}_4$ : -11)
	VPDB (矢石化石: $\delta^{18}\text{O} = 0$ )	NIST RM8562 ( $\text{CO}_2$ : -8.45), NIST RM8563 ( $\text{CO}_2$ : -23.72), NIST RM8564 ( $\text{CO}_2$ : +0.19), NBS18 ( $\text{CaCO}_3$ : -23.00), NBS19 ( $\text{CaCO}_3$ : -2.20), IAEA-CO-1 ( $\text{CaCO}_3$ : -2.44), IAEA-CO-8 ( $\text{CaCO}_3$ : -22.67), IAEA-CO-9 ( $\text{BaCO}_3$ : -15.28), L-SVEC ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : -26.64)
Mg	NIST SRM980 (金属 Mg: $\delta^{26}\text{Mg} = 0$ )	
Si	NIST NBS28 (珪砂: $\delta^{30}\text{Si} = 0$ )	NIST SRM990 (Si: +0.5), IRMM-017 (Si: -1.3), IRMM-018 ( $\text{SiO}_2$ : 0), CALTEC rose quartz ( $\text{SiO}_2$ : -0.28)
S	VCDT ( $\text{FeS}$ : $\delta^{34}\text{S} = 0$ )	IAEA-S-1 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ : -0.3), IAEA-S-2 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ : +22.67), IAEA-S-3 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ : -32.30), Soufriere De Lacq (S: +17.3), NBS123 ( $\text{ZnS}$ : +17.44), NBS127 ( $\text{BaSO}_4$ : +21.1)
Cl	SMOC (水: $\delta^{37}\text{Cl} = 0$ )	NIST SRM975 ( $\text{NaCl}$ : +0.52)
Ca	NIST SRM915 ( $\text{CaCO}_3$ : $\delta^{44}\text{Ca} = 0$ )	SRM915a ( $\text{CaCO}_3$ : $\delta^{44}\text{Ca} = -0.97$ )
Cr	NIST SRM979 ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ : $\delta^{53}\text{Cr} = 0$ )	
Fe	IRMM-014 (Fe: $\delta^{56}\text{Fe} = 0$ )	
Cu	NIST SRM976 (Cu: $\delta^{65}\text{Cu} = 0$ )	

括弧内には標準物質の種類とその同位体変動値を  $\delta$  表示で示した。

$\delta$  値の 10 分の 1 単位の偏差を表す「 $\epsilon$  表記」が用いられることもある。

$$\epsilon_X = \left( \frac{R_X}{R_{STD}} - 1 \right) \times 10000$$

地球の地殻物質など、惑星物質の進化過程を議論する際に  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  の変動  $\epsilon_{\text{Sr}}$ ,  $\epsilon_{\text{Ce}}$ ,  $\epsilon_{\text{Nd}}$ ,  $\epsilon_{\text{Hf}}$  は有益なパラメーターとなる。この際、同位体比を比較するための標準物質が必要となる。地球は核・マントル・地殻と分別を起こしており、全体が均一な化学組成ではないが、地球が分別を起こしていない始原的な状態を保持している物質として想定された物質 CHUR (chondritic uniform reservoir) を比較物質として用いる。CHUR の同位体比データは太陽系内始原物質であるコンドライト隕石を分析することで導きだされる。放射壊変起源の  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{138}\text{Ce}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{176}\text{Hf}$  をトレーサーとして使うことにより、測定対象としている地殻物質が形成する際に Rb-Sr, La-Ce, Sm-Nd, Lu-Hf 元素間で起こった化学分別の程度をとらえ、その起源物質に関する情報を得ることができる<sup>11)</sup>。

#### 4 標準物質<sup>1)</sup>

同位体比測定を行ううえで基準となる国際標準物質として国際原子力機関 (IAEA), 米国立標準技術研究所 (NIST), ベルギー標準物質計測研究所 (IRMM) 等に代表される研究機関が取り扱っている標準物質の主なものを表 2 にまとめた。これらは直接取り寄せるか、代理店を通して入手できる。購入の際、測定結果の報告の義務を伴う標準物質もある。軽元素の場合にはある元素に対し色々な形態の同位体標準が入手できるものもある。自分が測ろうとする試料と形態や同位体比のできるだけ近い標準試料を入手することが望ましい。しかし、窒素ではアミノ酸などの有機物は変質による同位体比の変化の可能性があるため、ほとんど用意されていない。また、たまたま標準物質と同じ同位体比を持つコンタミネーションが起こると、その混入が同位体比の測定データに影響を及ぼさない。そのようなときのために、二種類の異なる同位体比組成を持つ標準物質を入手し、同位体比の分析を行うことも勧められる。

#### 5 水素の同位体比変動

最後に水素同位体比について、いくつかの標準物質および天然物質の  $\delta^2\text{H}$  (あるいは  $\delta\text{D}$  と表すこともある) の例を記す。水素は他の元素に比べて同位体間 ( $^1\text{H}$  と  $^2\text{H}$ ) の相対的な質量差が最も大きいため同位体変動が大きく現れやすい元素である。水素の国際標準試料としては IAEA によって指定されている標準平均海水 VSMOW を用い、その  $\delta^2\text{H}$  値を 0% としている。VSMOW は NIST RM8535 としても頒布している。

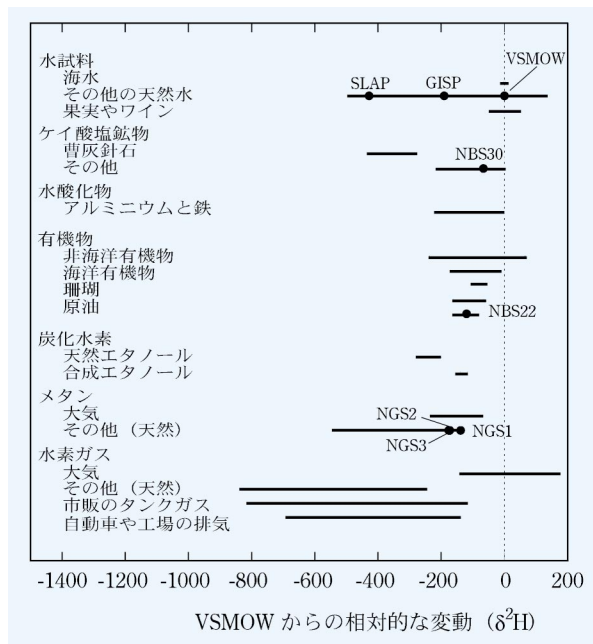


図 4 地球上の物質における水素の同位体比変動

IUPAC の CAWIA では 1993 年以降、IAEA 標準海水である SLAP (standard light antarctic precipitation: NIST RM8537 として頒布) の水素同位体比を  $\delta^2\text{H} = -428\text{‰}$  として規格化したスケール上で、測定試料の VSMOW に対する相対的な  $\delta^2\text{H}$  値を報告することを推奨している。水素同位体比の標準物質である IAEA 標準物質として、原油 (NIST22), 黒雲母 (NIST30), 三つの天然ガス (NGS1, NGS2, NGS3), ポリエチレンフィルム (IAEA-CH-7), 水 (GISP) がある。その他、IAEA ではトレーサー研究用として二つの水試料 IAEA-302 ( $\delta^2\text{H} = +508.4\text{‰}$ ), IAEA-302B ( $\delta^2\text{H} = +996\text{‰}$ ) を提供している。

図 4 は、水素を含む地球物質の水素の同位体比変動をまとめたものである<sup>12)</sup>。表層水、地下水、水試料等の水試料における  $\delta^2\text{H}$  値の変動は、酸素の同位体比変動  $\delta^{18}\text{O}$  と関連しており、基本的に先のレイリーの蒸留モデルで考えたような蒸発・凝縮の過程で起こる。そのため、天然水における  $\delta^2\text{H}$  値は、南極の氷の値  $-495\text{‰}$  からサハラ北西部の Gara Diba Guelta 盆地の蒸発湖水の値  $+129\text{‰}$  までの広範囲にわたる変動幅を示す。 $\delta^2\text{H}$  は緯度の増加、高度の増加、海岸から内地への距離の増加とともに減少する傾向にある。また、夏季に比べて冬季の雨は  $\delta^2\text{H}$  値が小さい。氷床コア試料は過去何千年何万年という長期にわたる気候変動を研究するために用いられるが、間氷期に対して氷河期では  $\delta^2\text{H}$  値が小さい。これらの同位体変動は地下水や表層水の起源や循環の履歴を調べるのに役立つ。特殊な例としてフランスの Lacq の天然ガス場内の井戸水には  $\delta^2\text{H} = -375\text{‰}$  を示すものが報告されている。これは、少量の水が、

$\delta^2\text{H} = -430\%$  という値を示す大量の硫化水素と室温付近で平衡状態に達した結果によると解釈されている。報告されている  $\delta^2\text{H}$  の最小値はカンザスの井戸から採取された天然ガス中の水素ガスで  $-836\%$  を示す。一方,  $\delta^2\text{H}$  の最大値は大気中の水素において  $+180\%$  が報告されている。

#### 文 献

- 1) IUPAC Inorganic Chemistry Division, CAWIA : *Pure Appl. Chem.*, **70**, 217 (1997).
- 2) R. N. Clayton, T. K. Mayeda : *Science*, **182**, 485 (1973).
- 3) R. N. Clayton, T. K. Mayeda : *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 2, 1535 (1973).
- 4) R. N. Clayton, T. K. Mayeda : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1999 (1996).
- 5) M. H. Thiemens : *Science*, **285**, 341 (1999).
- 6) J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens : *Science*, **289**, 756 (2000).
- 7) E. Zinner : *Meteoritics & Planet. Sci.*, **33**, 549 (1998).
- 8) J. Hoefs : "Stable Isotopes Geochemistry", p. 241 (1997), (Springer-Verlag, New York).
- 9) 酒井 均, 松久幸敬 : "安定同位体地球化学", p. 403 (1996), (東京大学出版会).
- 10) J. W. S. Rayleigh : *Philos. Mag.*, **42**, 493 (1896).
- 11) G. Faure : "Principles of Isotope Geology", p. 608 (1986)

(John Wiley & Sons, New York).

- 12) T. B. Coplen, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, T. Ding, N. E. Holden, J. A. Hopple, H. R. Krouse, A. Lamberty, H. S. Peiser, K. Révész, S.E. Rieder, K. J. R. : Rosman, E. Roth, P. D. P. Taylor, R. D. Vocke, Y. K. Xia : *Isotopic Abundance Variations of Selected Elements, IUPAC Technical Report* (in press).



日高 洋 (Hiroshi HIDAKA)

広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻 (〒739-8526 広島市鏡山 1-3-1) 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了。博士 (理学)。現在の研究テーマ 地球外物質の同位体研究。  
E-mail : hidaka@hiroshima-u.ac.jp



赤木 右 (Tasuku AKAGI)

東京農工大学農学部環境資源科学科 (〒183-8509 東京都府中市幸町 3-5-8) 東京大学大学院理学系研究科化学専門課程修了。理学博士。現在の研究テーマ 物質循環と生物による環境調節。主な著書 "微量元素・化学物質と農業生態系" (養賢堂), ほか。趣味 テニス。  
E-mail : akagi@cc.tuat.ac.jp

## 新刊紹介

### Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons

Topics in Applied Physics, Vol. 81

S. Kawata 編

動く分子をとらえる近接場走査顕微鏡などの開発に見られるように, 近年におけるナノスケールでの近接場光学技術の急速な発展には目覚ましいものがある。レーザー光の特性と照射技術の応用により, 物質の微視的構造の高解像度画像が得られ,

現在のナノ次元での光学研究の発展につながっている。本書は, 光エネルギーの集中している領域を微小化する近接場光と物質における表面プラズモンの振動現象についての最新の研究成果が紹介されており, 近接場光学と局所表面プラズモン励起, 近接場光による微視的な金属構造の解析, 近接場光学の基本的理論と高解像度技術の可能性, 近接場光学の顕微鏡と局所分光法, ナノスケールでの光学的処理, 量子光学現象における近接場研究, 原子の光学的操作などの広範な問題が体系的に詳述されている。ナノスケールでの近接場光の特性や発生・検出と応用を扱った画期的な研究書として, 量子光学, 近接場光学, 表面科学分野の研究者や技術者の方々にお薦めする。

( ISBN 3-540-41502-5 · 234 mm × 151 mm · 210 ページ ·

本体価格 19,460 円 · 2001 年刊 · Springer-Verlag )