
3章

ところで、同位体って何？

1章、2章で使ってきた「同位体」について、知っている则便利な基礎を解説します。

原理や仕組みを知りたい方はお読みください。

使い方の例を知りたい方は、この章を飛ばしていただいても結構です。

元素の同位体比

陀安一郎
(総合地球環境学研究所)

1. 元素の安定同位体と放射性同位体

元素は、すべての物質や生物を構成する要素です。図1に現在確認されている元素のリスト（周期表）を示しますが、一つ一つの元素は「原子番号」で特定されます。「原子番号」は元素に含まれる「陽子」の数のことを意味します。一方、同じ元素（同じ陽子数）であっても、「中性子」の数は原子によって異なることがあり、これを「同位体」と呼びます。「同位体」の中には、時間が経つと放射線を出して原子核（陽子と中性子が結合した複合粒子）が崩壊する「放射性同位体」と、時間が経っても原子核が崩壊しない「安定同位体」が存在します。

図2に水素の例を示しますが、この3つはいずれも陽子が1個なので、原子番号1の水素です。このうち、左の2つは中性子の数が0個と1個で

すが、いずれも時間が経っても崩壊しないので、安定同位体といいます。一方、右の中性子が2個のもの（³H）は時間が経つと崩壊するので、放射性同位体といいます。

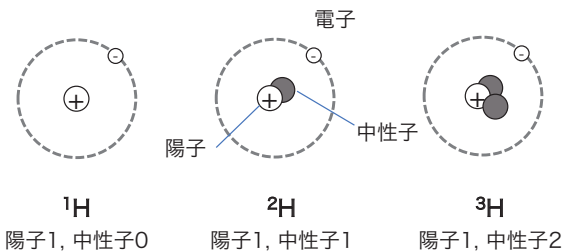


図2. 水素の同位体の例 原子番号1の水素には陽子1個と中性子0個を持つ安定同位体¹H、陽子1個と中性子1個を持つ安定同位体²H（重水素、デュートリウム、Dとも書く）、陽子1個と中性子2個を持つ放射性同位体³H（三重水素、トリチウム、Tとも書く）があります。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素																	2 He ヘリウム
2	3 Li リチウム	4 Be ベリリウム											5 B ホウ素	6 C 炭素	7 N 窒素	8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン
3	11 Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム											13 Al アルミニウム	14 Si ケイ素	15 P リン	16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン
4	19 K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン
5	37 Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルテチウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン
6	55 Cs セシウム	56 Ba バリウム	ランタノイド系	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン
7	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	アクチノイド系	104 Rf ラザホージウム	105 Db ドブニウム	106 Sg シーボーギウム	107 Bh ボーリウム	108 Hs ハツシウム	109 Mt マイトリウム	110 Ds ダーースタチウム	111 Rg レントゲニウム	112 Cn コペルニシウム	113 Nh ニホニウム	114 Fl フルロビウム	115 Mc モスコビウム	116 Lv リバモリウム	117 Ts テネシン	118 Og オガネソン

凡例	原子番号	元素記号	元素名
ランタノイド系	57 La	58 Ce	59 Pr
ランタン	60 Nd	61 Pm	62 Sm
セリウム	63 Eu	64 Gd	65 Tb
プラセオジム	66 Dy	67 Ho	68 Er
ネオジム	69 Tm	70 Yb	71 Lu
プロメチウム	72 Hf	73 Ta	74 W
サマリウム	75 Re	76 Os	77 Ir
ユウロピウム	78 Pt	79 Au	80 Hg
ガドリニウム	81 Tl	82 Pb	83 Bi
テルビウム	84 Po	85 At	86 Rn
ジスプロシウム	87 Fr	88 Ra	アクチノイド系
ホルミウム	89 Ac	90 Th	91 Pa
エルビウム	92 U	93 Np	94 Pu
ツリウム	95 Am	96 Cm	97 Bk
イッテルビウム	98 Es	99 Fm	100 Md
ルテチウム	101 No	102 Lr	103 Og
	104 Rf	105 Db	106 Sg
	107 Bh	108 Hs	109 Mt
	110 Ds	111 Rg	112 Cn
	113 Nh	114 Fl	115 Mc
	116 Lv	117 Ts	118 Og

図1. 元素の周期表（日本化学会原子量専門委員会 2019）。本書に登場する「軽元素」はオレンジ、「重元素」は緑で表示します。

2. 元素の同位体比

「同位体比」とは、同位体の数の比のことを指します。どの比を「同位体比」として使うかは、それぞれの元素によって異なっています。詳しくは、「軽元素同位体」および「重元素同位体」の章で説明しますが、ここでは図2の水素について見てみましょう。

地球上の水のほとんどは海水に存在しますが、海水 (H₂O) は水素 (H) と酸素 (O) で成り立っています。海水の水素の安定同位体は ¹H が 99.984%、²H が 0.016% 存在します (Meija et al. 2016)。これを国際機関である IAEA が「標準海水 (VSMOW)」と呼んでいます。この標準海水について、2つの同位体の存在比 (²Hの量 / ¹Hの量) を計算することができます。一方、皆さんの家の水道の蛇口から出てくる水の中の水素にも ¹H と ²H が存在しますが、これらから同様に2つの同位体の存在比 (²Hの量 / ¹Hの量) を計算することができます。

しかし、この同位体の存在比 (同位体比) の値は非常に小さく (例えば VSMOW の水素の場合は 0.00015576)、また自然界での様々な物質の同位体比の変化も小さいため、これらの値の差がわかりにくいことから、同位体比を「標準物質に対する偏差 (δ 値)」で表すことがあります。試料の水素同位体比 (δ²H) は、試料と標準物質 (水素については VSMOW) の同位体比のさらに比をとった「偏差」を計算し、

$$\delta^{2\text{H}} = \frac{[{}^2\text{H}/{}^1\text{H}]_{\text{試料}}}{[{}^2\text{H}/{}^1\text{H}]_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{式1})$$

と表します。同位体の割合に関して地球上での変動はほんのわずかなので、式1の値は0に近い数字になります。そのため、同位体比 (δ 値) は一

般的にこの数字を千分率 (%) で表現します。例えば、この値が 0.006 の場合は 6% となりますし、-0.010 の場合は -10% となります。これは「標準物質 (「軽元素同位体」の項目を参照)」に比べて、試料中の「重い同位体」が多いとプラスの値、少なければマイナスの値になります。

文献

Coplen TB (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. Rapid Communications in Mass Spectrometry 25: 2538-2560.

<https://doi.org/10.1002/rcm.5129>

Meija et al. (2016) Isotopic compositions of the elements 2013. Pure and Applied Chemistry 88:293-306.

<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503>

日本化学会原子量専門委員会 (2019)

<http://www.chemistry.or.jp/activity/atomic2019.pdf>

著者情報



陀安一郎 (総合地球環境学研究所 研究基盤国際センター教授) 1997年京都大学大学院理学研究科修了、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員・日本学術振興会海外特別研究員を経て2002年総合地球環境学研究所助手、2003年京大学生態学研究センター助教授・准教授、2014年より現職。

(2020年3月31日掲載)

(2020年4月7日改版)

(2022年3月31日改版)

軽元素同位体

陀安一郎
(総合地球環境学研究所)

地球上には100を超える元素が存在しますが、どこまでを「軽元素」、「重元素」と呼ぶかという定義はありません。ここでは、気体試料で同位体比を分析する、水素 (H)、炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O)、イオウ (S) といった有機物を構成する主要元素の同位体を便宜上「軽元素同位体」と表記します。ここでは、これらの元素に関して簡単な特徴を示します。

1. 軽元素同位体比の表記

軽元素の安定同位体に関して、表1にそれぞれの存在割合の例を示しました。自然界では、それぞれの同位体の存在割合は変動しますので、代表的な値として国際機関であるIAEAが「標準物質」としている物質の存在割合を記載しています。

試料における軽元素の同位体比は、「元素の同位体比」の項目で示したように、表1に示したそれぞれの標準物質に比べて「重い同位体」がどれだけ多いかという「標準物質に対する偏差(δ値)」で表します。水素の場合は、試料中の重い同位体²Hと軽い同位体¹Hの比が、標準物質の標準海水(VSMOW)に比べて多ければプラスの値、少なければマイナスの値になります。

$$\delta^2\text{H} = \frac{\left[\frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \right]_{\text{試料}}}{\left[\frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \right]_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{式 1})$$

酸素の同位体比も同様に表します。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left[\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right]_{\text{試料}}}{\left[\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right]_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (\text{式 2})$$

表1. 軽元素の安定同位体の種類、標準物質として定められている物質、およびその同位体存在割合 (Meija et al. 2016)。

元素名	標準物質及びその同位体存在量		
水素 (H)	標準海水 (VSMOW)	¹ H	99.984%
		² H	0.016%
炭素 (C)	矢石 (VPDB)	¹² C	98.894%
		¹³ C	1.106%
窒素 (N)	空中窒素 (Air)	¹⁴ N	99.634%
		¹⁵ N	0.366%
酸素 (O)	標準海水 (VSMOW)	¹⁶ O	99.762%
		¹⁷ O	0.038%
		¹⁸ O	0.200%
イオウ (S)	トロイライト (VCDT)	³² S	95.040%
		³³ S	0.749%
		³⁴ S	4.197%
		³⁶ S	0.015%

2. 水素・酸素同位体比

まず、水のことを考えてみましょう。地表のほとんどの水は海に存在しています。海や陸から蒸発した水蒸気は雲を作り、雨として降ってきます。地表から浸透した水は地下水になり、地表面を流れる水は河川となり、ともに海へと注ぎます。これら一連の水の動きを水循環といいます。

水素 (H) と酸素 (O) は水 (H₂O) を構成する元素のため、水循環の研究に用いることができます。水の蒸発や凝結には、同位体分別 (Isotopic fractionation)¹⁾ が起き、同位体比が変化します。

図1に示しますように、標高の低い場所では水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) とともに高い同位体比を持つ雨が降り、標高が高くなるほど低い同位体比を持つ雨が降ります。これを「高度効果」といいます。そのほか、一般に緯度が高いほど (緯度効果)、内陸になるほど (内陸効果)、気温が低いほど (温度効果)、雨量が多いほど (雨量効果)、同位体比は低くなり、「水」に特徴が生まれることとなります。

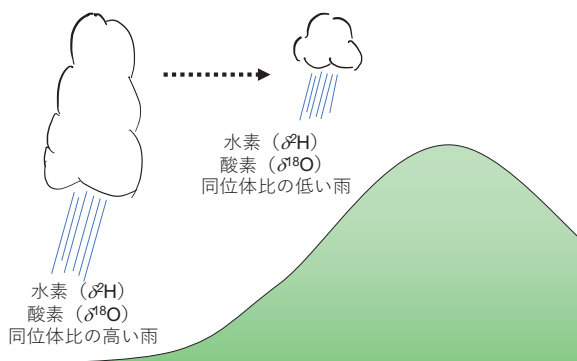


図1. 水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の「高度効果」の概念図。

また、水 (H_2O) には水素と酸素の両方の同位体比が存在しますが、世界全体の雨の水素と酸素の同位体比の関係をみると、

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (\text{式3})$$

の関係があります。これを天水線 (Meteoric water line) の式といいます (Craig 1961)。実際の降雨や湖沼の水は、蒸発などの影響を受けて必ずしも式3のような関係を持っていない場合があります。そこで、d-excess 値 (d 値とも略す: deuterium excess) という値を計算して水の特徴を表します。

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad (\text{式4})$$

水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$)、d-excess 値の3つの値は水の特徴を示すため、降水がどのような経路で河川水や地下水を形成するかといった水の流動や、地下水の起源となる降水がどの標高に降ったのかなどの研究に用いることができます。

また、水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は、水以外の物質でも用いることができます。例

えば、植物を構成する有機物の水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は、植物が吸収した水の水素・酸素同位体比の値と、蒸散の影響を受けます。これらの関係をうまく使うと、水循環と生態系の関わりについての研究を行うことができます。

3. 炭素・窒素同位体比

炭素 (C) と窒素 (N) は生物の体などの有機物を構成する主要な元素であるために、生態系の研究によく用いられます。植物は、大気中の二酸化炭素 (CO_2) と水 (H_2O) から光のエネルギーを用いて糖 (デンプン) を作ります。植物体の窒素は、土壤中で分解された無機態の窒素を取り込んで作られます。

炭素・窒素の同位体比の定義は、それぞれ化石の矢石 (VPDB) と空中窒素 (Air) とを標準物質として、

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{試料}}}{[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{VPDB}}} - 1 \quad (\text{式5})$$

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{[^{15}\text{N}/^{14}\text{N}]_{\text{試料}}}{[^{15}\text{N}/^{14}\text{N}]_{\text{Air}}} - 1 \quad (\text{式6})$$

と表します。大気中の二酸化炭素 (CO_2) の炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ は、光合成と呼吸という生物圏とのやり取りによって影響されていますが、産業革命以降は人間の影響も強く現れています。今の大気中の二酸化炭素濃度は産業革命前の 280 ppm (0.028%) から上昇して 400 ppm (0.040%) を超えつつあります。この原因は、化石燃料 (石炭および石油) ですが、大気中の二酸化炭素の炭素同位体比の変化からも証明できます。化石燃料は昔の生物が光合成によって大気中から固定した炭素が地中深く埋められたものです。生物の光合成には、C3 植物 (木本 (いわゆる「木」)、米や麦などの多くの草本: $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$ 前後)、C4 植物 (とうもろこしやサトウキビ、乾燥熱帯に生息するイネ科の草本: $\delta^{13}\text{C} = -12\text{‰}$ 前後)、CAM 植物 (サボ

テンなどの多肉植物： $\delta^{13}\text{C} = -12 \sim -30\%$ と広い範囲)といったタイプがありますが、多くを占めるC3植物では同位体分別により $\delta^{13}\text{C}$ が低い有機物を生成します。化石燃料は、昔の生物の「化石」ですので、これを燃焼することで $\delta^{13}\text{C}$ が低い CO_2 を大気中に放出することになります。大気中の二酸化炭素の炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は、産業革命前には -6.5% でしたが、現在は $-8\% \sim -9\%$ へと下がっています。この事実は、現在の大気中の二酸化炭素上昇が、人類が化石燃料の燃焼によって起きていることの証拠にほかなりません。

では、動物はどうでしょうか？草食動物は、植物の炭素・窒素を利用しますし、肉食動物は餌となる動物の炭素・窒素を利用します。動物が餌を食べる時、一般的に餌の炭素・窒素同位体比よりも炭素同位体比は 0.8% 程度、窒素同位体比は 3.4% 程度高い値を示します(栄養濃縮係数)²⁾。この経験則を用いますと炭素・窒素同位体比を用いて「食物網」(食う—食われる関係)を描くことができます。

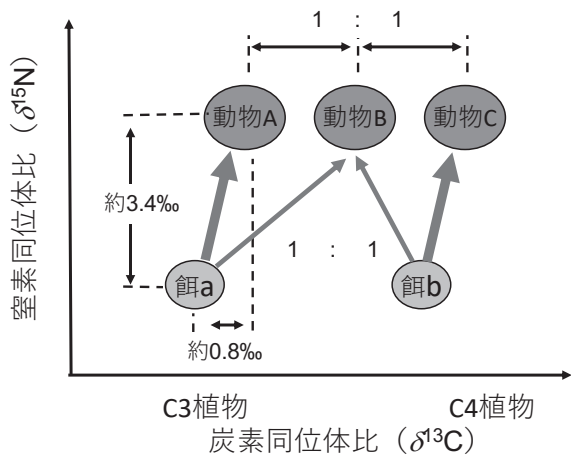


図2. 炭素・窒素同位体比を用いた「食物網」の概念図。餌aだけを食う動物Aと、餌bだけを食う動物Cはそれぞれの餌の「右上」に位置します。餌aと餌bを食う動物Bは、ちょうどその真ん中に位置します。

炭素・窒素同位体比を測定するためによく用いられているのは、動物の筋肉部分です。図2のように、植物などの「餌の候補」も一緒に測って図示すると、動物がどの植物を主に食べているかが

わかります。また、これらの動物を食べる捕食者はさらに窒素同位体比が高くなるので、動物を食べる動物(高次捕食者)の「栄養段階」も推定することができます。人間の髪の毛の同位体比を測定することで、私たちの体が主に何からできているのかに関しては、「髪の毛の安定同位体比からわかる食生活」で説明していますので、興味ある方はご覧ください。

このように、一般に使われている「バルク(組織全体)」分析での同位体分析に対し、近年は「成分別」安定同位体分析も用いられています。特に、「個別のアミノ酸」の窒素同位体比を用いることによって、図2のように餌の元となる植物の窒素同位体比を測定することなく、動物の窒素同位体比を測定するのみで「栄養段階」を推定することもできるようになりました。興味のある方は、「アミノ酸の窒素同位体比が開く世界」をご覧ください。

また、食物網以外にも窒素同位体比はいろいろな使い方ができます。例えば、植物の栄養源になる硝酸イオン(NO_3^-)は、微生物が有機物を分解しアンモニウムイオン(NH_4^+)になったものが酸化(硝化)されたものですが、過剰な硝酸イオンは富栄養化の原因になったり健康被害をもたらしたりします。水環境の評価・管理を行う上では、その起源に関する情報が重要になります。硝酸イオンの起源、すなわちどのような経緯でこの硝酸イオンができたかを調べるために、硝酸イオン(NO_3^-)の窒素同位体比($\delta^{15}\text{N}$)、酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)を用いることができます(「兵庫県千種川流域」の項目を参照)。

同様の栄養成分に関して、リン酸イオン(PO_4^{3-})についても考えたいのですが、残念ながらリン(P)には安定同位体が1種類しかないため、重要な元素であるにもかかわらず、リンについて安定同位体手法は用いることが出来ません。しかしながら、近年リン酸イオン中の酸素同位体比($\delta^{18}\text{O}$)を用いる研究が行われています(「リン酸素安定同位体比を使ってリンはどこからやってくるのかを調べる」の項目を参照)。

4. イオウ同位体比

イオウも、炭素や窒素と同様に、有機物を構成する主要な元素の一つで、生態系の研究に用いられています。イオウ (S) 同位体比は、本項の他の同位体比同様、隕石のトロイライト (VCDT) を標準物質として、

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{試料}}}{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{VCDT}}} - 1 \quad (\text{式 7})$$

と表します。

陸上におけるイオウの起源は岩石に起因しますが、硫酸イオンの形で水に溶けて生態系を循環します。この循環を解明するために硫酸イオン (SO_4^{2-}) のイオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$)、酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) を用いることができます (「兵庫県千種川流域」の項を参照)。一方、海には多量の硫酸イオンが存在し、海の硫酸イオンのイオウ同位体比 ($\delta^{34}\text{S}$) は均一な値 (21.0%) をとります (Rees et al. 1987)。

イオウ同位体比について、図2で示した栄養濃縮係数は0%に近い値を示しますので、動物の体のイオウ同位体比は餌のイオウ同位体比とほぼ同じと考えられます。これらの関係を用いて、例えばある生物が陸由来のものと海由来のものとをどのくらいの割合で利用しているのかを推定することが可能になります (「骨が記憶する過去の生態系」の項目を参照)。

注釈

- 1) 蒸発や凝結といった物理過程や、化学反応においては、反応が起こる前の物質 (基質) と反応が起こった後の物質 (生成物) の同位体比が異なり、それを同位体分別といいます。一般には、「軽い」同位体の方が「重い」同位体に比べ反応速度が速いため、基質に比べ生成物の同位体比の方が低くなります。反応においてどれだけ同位体比が変わりうるかを示す係数を「同位体分別係数 (Isotopic fractionation factor)」と呼びます。

- 2) 生物の捕食により、餌に比べて体の同位体比がどれくらい変わるかを示す値を栄養濃縮係数 (trophic discrimination factor) と呼びます。同位体分別係数が化学的プロセスを示すのに対し、濃縮係数は体内の複雑な代謝の結果を示しています。

文献

- Coplen TB (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25: 2538-2560.
<https://doi.org/10.1002/rcm.5129>
- Craig H (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133:1702-1703.
<https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>
- Meija et al. (2016) Isotopic compositions of the elements 2013. *Pure and Applied Chemistry* 88:293-306.
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503>
- Rees CE, Jenkins WJ, Monster J (1978) The Sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:377-381.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90268-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90268-5)

著者情報



陀安一郎 (総合地球環境学研究所 研究基盤国際センター教授) 1997年京都大学大学院理学研究科修士、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員・日本学術振興会海外特別研究員を経て2002年総合地球環境学研究所助手、2003年京大生態学研究センター助教授・准教授、2014年より現職。

(2020年3月31日掲載)

(2020年4月7日改版)

(2022年3月31日改版)

重元素同位体

申 基 澈
（総合地球環境学研究所）

重元素というものが何を指すのかということには決まった定義はありません。これは便宜上使う言葉であり、分野によってはその意味も変わります。地球科学分野では主に金属元素のことを言いますが、軽元素（水素、炭素、窒素、酸素等）より重い元素という意味で使う人もいます。

まず、重元素同位体について話す前に、用語について話しておきます。同位体は、原子核が安定しているかどうかによって放射性同位体（Radioactive Isotope；RI）と安定同位体（Stable Isotope；SI）とに分けられますが、この安定同位体には、もともと安定な同位体と放射起源同位体（Radiogenic Isotope）が含まれます。ここでは重元素（金属元素）の放射起源同位体と安定同位体の両方について話します。一般的に重元素同位体という放射起源同位体のことを指すことが多いのですが、2000年頃から分析技術の発展に伴い、それまでは出来なかった金属元素の安定同位体の測定が可能になったため、両方を区別しておく必要があります。

1. 放射起源同位体（Radiogenic Isotope）

一般的に安定同位体というのは、太陽系が出来て以来その存在量に変化がなくて一定に安定して存在しているものですが、放射起源同位体は親元素である放射性元素の放射壊変によって生成する安定した同位体です。この放射起源同位体は、時間が経つことによってその存在量はどんどん増えていきます。その一方で親元素の放射性元素はその存在量が少なくなっていて、最終的にはなくなることになります。この関係を「親元素（放射性）—娘元素（安定）」と表記します。このような同位体は、条件が合えばそれらを含んだものの

年代測定に用いることができます。昔から地球と隕石の年代や各種岩石の形成年代測定に用いられ、U-Pb（ウラン—鉛）年代測定法や Rb-Sr（ルビジウム—ストロンチウム）年代測定法などがこれに当たります。このような放射性同位体—放射起源同位体は他にも K-Ar、Sm-Nd、U-Pb、Th-Pb、Lu-Hf、Re-Os などがあり、アルゴン（Ar）、ネオジミウム（Nd）、鉛（Pb）、ハフニウム（Hf）は放射起源同位体となります。ここでは Sr（ストロンチウム）を中心にお話しします。

Sr は 4 つの安定同位体を持っており、 ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{88}Sr です。 ^{87}Sr が放射起源同位体ですが、厳密にいうと太陽系が形成された時にすでにあった安定同位体とその後 ^{87}Rb の放射壊変で生成された放射起源同位体の両方からなっています（図 1）。

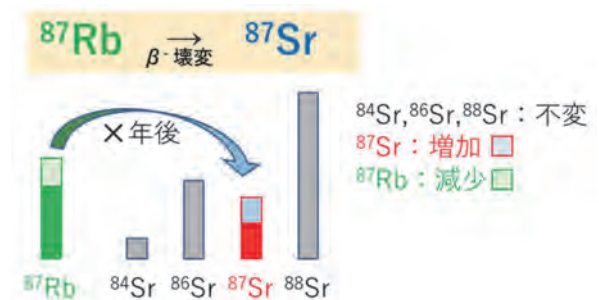


図 1. Rb の放射壊変と Sr 安定同位体の変化

安定同位体である ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{88}Sr の比は地球上のどの物質でも一定の値を持っているため変わりません。変わるのは量が増える ^{87}Sr のみです。

同位体研究では、実際計測が難しい各同位体の絶対値を求めるより、それらの存在比の方が比較的容易に測定できます。Sr では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比で放射起源同位体を、 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比で安定同位体を求めています。特に $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は時間の経過でし

か変化しないため、ある物質に含まれている Sr 放射起源同位体比は、温度や圧力変化などの環境変化によってはその値が変わりません。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の放射起源同位体は 1960 年代以降から岩石研究に広く利用され、様々な岩石について同位体比の測定が行われてきました。その結果、岩石の種類とそれらの形成年代によって $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比が異なることが分かってきました。富士山玄武岩なら $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は 0.704 くらい (倉沢 1986) で、屋久島花崗岩なら 0.708-0.709 (Anma et al. 1998)、海水は 0.70918 (Faure and Mensing 2005) です。

つまり、ある地域の岩石は特定の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を持っていて、同じ岩石であっても他の地域の違う年代のものや、同じ年代であっても違う種類の岩石であれば、その同位体比が違うことになります。これを用いると、岩石の Sr 放射起源同位体から何処から出てきた岩石かを推定することが可能になります。Sr と共に Nd や Pb などの同位体

く似ており、Sr が Ca を置換して存在することができるからです。Ca は岩石に多く含まれている元素ですが、岩石の風化過程で水に溶けて移動します。水に溶けている Ca は動物や植物が容易に取り入れることができるので、骨格を構成するなど生物にとって主要な元素の一つとして使われています。そのため Ca と置換している Sr は微量ながらも様々な生物に広く存在していて、それらの放射起源同位体を測ることで、その生き物がずっとそこに居たものなのか、それともどこから来たものなのか、どこからきたのかなどを明らかにすることができます。例えば、遺跡から出土した縄文時代の人骨と動物骨について Sr 同位体比を測定し、その地域で生存したものか他地域からの転入した個体かを明らかにした研究報告が報告されています (日下 2018)。

2. 重元素安定同位体 (Stable Isotope)

重元素の安定同位体は 2000 年頃からの分析技術の進歩によって可能になった研究分野です。特に MC-ICP-MS (高分解能マルチコレクター誘導結合プラズマ質量分析装置) という装置の開発は高分解能測定ができるため、金属元素の安定同位体比測定に大きな進展をもたらしました。重元素は軽元素に比べると同位体間の相対的な質量差が小さく、また化学反応の際に同位体間に起きる結合力の差が小さいため同位体比の変化 (同位体分別) が起きにくいという特徴があります。そのため、わずかな変化を検知するためには高分解能高精度の同位体分析装置が必要となります。

2004 年に「Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes」という本が出版されて以来、この分野の研究が拡大されることになり、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) などの天然環境で生物活動と密接な関係を持っている元素を中心に研究が進んでいます。

これにより、金属の酸化還元反応や微生物による反応、生物間での捕食被食関係、体内組織での

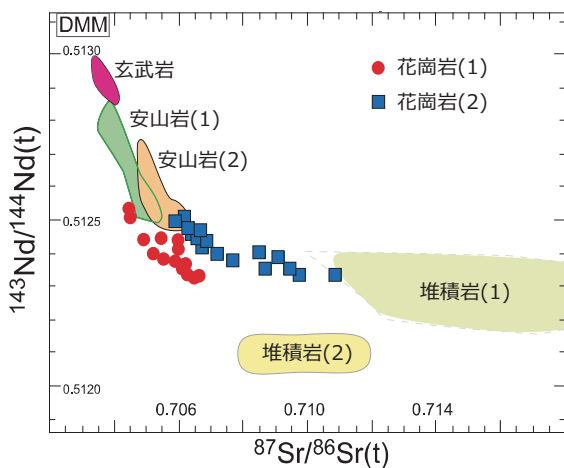


図 2. 岩石研究で用いられる Sr-Nd 放射起源同位体図の例。花崗岩 (1) は安山岩 (1) と、花崗岩 (2) は安山岩 (2) 及び堆積岩 (1) と密接な関係を持っていることが分かります。

を一緒に解釈することでより正確な関係が分かります (図 2)。

Sr 放射起源同位体を用いることで物質や元素の移動を追跡することができるため、Sr はトレーサービリティ研究によく用いられています。これは Sr の化学的な挙動がカルシウム (Ca) とよ

生化学反応など様々な要因により、重元素でも同位体分別が起きていることが明らかになってきました。

上で話したように、放射起源同位体はその比を測定してその数値をそのまま使いますが、安定同位体は、軽元素と同様に基準となる標準物質の値に対する未知試料の値のずれとして表します。そのため安定同位体比測定では標準物質(Reference materials; RMs)の役割は非常に重要です。しかし、現実問題としてこの標準物質が十分に安定して供給されていないという問題があります。標準物質(又は認定標準物質; Certified RMs)は分析において必要不可欠なものであり、測定値の補正や、測定法及びその正確度の評価に使われます。また、他研究室との比較などでも利用されているため、測定値の信頼度を担保する重要な物質です。

このような標準物質は安定同位体比を測定するためには十分に均質であり、かつ時間の経過でその値が変化しないということが重要です。放射起源同位体で使っていた標準物質を安定同位体で用いたり、新たな標準物質を作成したりしていましたが、同位体的に不均質だったり、作成したものを使い切ってしまったりなど、残念ながらその供給は安定していません。

重元素の安定同位体比は分析装置で測定しますが、試料を調整する段階で大きな同位体分別が起きやすいので、試料の前処理では細心の注意が必要です。

MC-ICP-MSを用いた重元素の安定同位体研究は、軽元素の安定同位体研究や放射起源同位体

研究に比べるとまだその歴史が浅く、直面している問題点も多いですが、その分開拓の余地も大いにある分野でもあります。

文献

Faure G, Mensing T. (2005) 「ISOTOPES principles and applications 3rd ed.」 John Wiley & Sons, INC.

倉沢一 (1986) ストロンチウム同位体比からみた日本列島弧の火山岩類の成因. 地学雑誌 95-4, p. 254-276.

Anma R. et al. (1998) Compositional zoning and its implication in a toroidal circulation inside the Yakushima pluton, SW Japan. Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue, 53, 157-176. <http://id.nii.ac.jp/1291/00002343/>

日下宗一郎 (2018) 古人骨を測る 同位体人類学序説, 京都大学学術出版会

著者情報



申 基澈 (総合地球環境学研究所 研究基盤国際センター)、2008 筑波大学大学院生命環境科学研究科 博士課程終了、博士(理学)、2009 筑波大学 研究基盤総合センター 研究員、総合地球環境学研究所 技術補佐員、2011 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 特別研究員を経て、2012年より現職。

(2020年3月31日掲載)

(2020年4月7日改版)

元素濃度

申 基 澈
(総合地球環境学研究所)

元素濃度はある物質の中に含まれている元素の量を全体量中に占める割合で示したものです。例えば海水中の塩分濃度を 3.5% とします。これは海水 1Kg の中に塩分が 35 g 入っていることを意味します。塩分のうち 55% は塩化物イオン (Cl^-) で、30.6% はナトリウムイオン (Na^+) で構成されておりますので、それぞれ海水 1Kg 中に含まれる量は 19.25g と 10.71 g になります。つまり海水中のナトリウム濃度は 10.71 g/Kg、塩化イオンは 19.25 g/Kg となります。これが質量分率で表した元素濃度です。

元素濃度は体積濃度や、質量濃度や、モル濃度で表すことができますが、一般には質量濃度をよく用います。上記の海水の Na 濃度 (10.71 g/Kg) を百分率で表すと 1.071%、千分率で表すと 10.71% となります。含有量をもっと少ない元素の場合は百万分率 (ppm; parts per million) や十億分率 (ppb; parts per billion) を主に使いますが、極微量の場合には一兆分率 (ppt; parts per trillion) で表すこともあります。以下の表記はそれぞれ 1000 倍の比率関係です。

千分率 (%) : g/Kg (mg/g)

百万分率 (ppm) : mg/Kg ($\mu\text{g/g}$)

十億分率 (ppb) : $\mu\text{g/Kg}$ (ng/g)

一兆分率 (ppt) : ng/Kg (pg/g)

ただし、水の場合には水 1 Kg=1 L として、Kg の代わりに L をよく使います (mg/L)。

1. 元素濃度の測定

ある物質中に含まれるカルシウム (Ca) 元素の濃度を調べようとすると、Ca を特定でき、かつ量を測定できる装置が必要です。元素濃度を測定する装置は、主に試料の状態によって、固体で

測定する装置と溶液状態で測定する装置に分けることができます。岩石や土などに含まれている元素を測定する際には、表面をきれいにするか、細かく粉砕し粉状にしたものを用います。XRF (蛍光 X 線分析装置) や EPMA (電子線マイクロアナライザー) などがこれにあたります。一方、溶液状態で測定する装置は ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析装置) や ICP-発光装置などがあります。特に ICP-MS は、現在元素濃度分析に一番よく用いられている装置で、元素周期表にあるほとんどの金属元素について測定することができます、非常に優れた性能を持っています。約 10 分という短時間で 50 種類くらいの多元素を同時に測定することが可能ですし、濃度が濃い元素 (数十 ppm) と極微量しか含まれていない元素 (数 ppt) を同時に測定することも可能です。例えば、ある地域の河川水中の Na 濃度 (30 mg/L, ppm) と一緒にウラン (U) 濃度 (0.007 $\mu\text{g/L}$, ppb) を測定することが可能です。天然水中に含まれている元素の種類とその濃度を測定する時は、ろ過をして微粒子などを取り除いた後、硝酸を少量 (硝酸濃度が 1% くらいなるように) 添加して装置に直接導入します。それだけで、どの元素がどのくらい入っているかを測定することができます。岩石や土の場合は、濃酸を用いて溶解してから測定します。この場合は、固体試料の溶解に時間がかかりますし、使用する酸は毒劇物なので、取り扱いには細心の注意が必要です。

2. 元素濃度の変化

地球上のすべての物質は元素の集まりです。人間を含む生物は水素、炭素、窒素、酸素が中心ですし、岩石や鉱物はケイ素、酸素を中心とした集

合体です。他にも様々な元素が含まれています。含有量が少ない元素を微量元素といいますが、地球科学分野では 100 ppm 以下の元素に対して使います。ある物質中に含まれている元素の種類と濃度は、大体は同じ元素組成を持ちながらも、地域的な特徴も表すことが多いです。例えば日本の河川水とアメリカの河川水を比較しても、そこに含まれている元素の種類と濃度はそれほど変わりません。

元素濃度を調べることで様々な情報を得ることができます。例えば、ある特定の元素が周囲よりも濃ければ、そこはその元素を多く含む何かによって汚染されている可能性があることが分かります。その場合は、各元素濃度をさらに詳しく見ることによって、何が汚染物質（汚染源）であるのかを特定し、どのように対処するかを判断する手がかりが得られるかもしれません。また、直接には見えない地下であっても、周りの地下水を測定することで、その汚染物質がどこからどこへ向って流れているのか、その汚染源は何かということ判断する手がかりが得られます。もし普段の元素情報が分かっていたら、何らかの突発的な出来事（集中豪雨や汚染物質の流出など）があった場合、それらの出来事とその地域にどのような影響を及ぼすのかということ、元素の変化から判断することも可能です。このように、元素の種類と濃度及びその変化は我々に様々な情報を与えてくれます。

元素濃度の変化を水を例にみてみましょう。水分子は、正電荷（+）と負電荷（-）が偏っている極性分子と呼ばれる分子です。そのため極性を持つ様々なもの（イオンや極性分子など）と反応しようとするため、色々な元素が溶け込みます。どこで何が水に溶け込むかは水循環で説明できます。図1は地表環境での水循環の様子を簡単に表したものです。地球に存在している水は殆ど海水で占められています（97%以上）。海から蒸発した水は水蒸気として大気中に移動し、雲になり、やがては雨や雪として地表に降ります。最初に蒸発した水はほぼ純粋な水であり、溶け込んでいる

元素の量は少ない（十数 mg/L 以下）です。

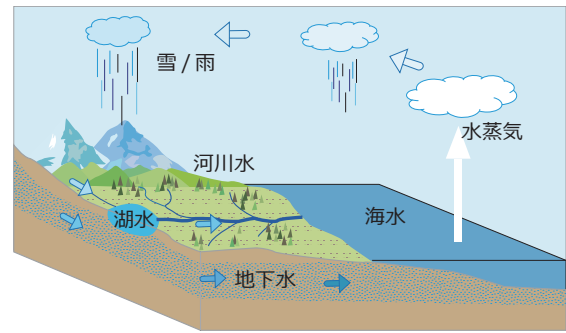


図1. 地表環境での水循環

雨として降った水は地表を流れて川や湖を経て再び海に戻ります。一部は地下に潜って地下水として流れていきます。この際に水は様々な物質（岩石、土壌、植物や人工構造物）と反応して色々な元素が溶け込みます。海までたどり着くまでに時間がかかればかかるほど反応は進み、溶け込む元素の量は全体的に増えていきます。この際にどのような岩石や土壌を通して来たかによって、どのような元素が多く溶け込むかは変わります。例えば市販されているミネラルウォーターで最も有名なブランドの一つであるエビアンは石灰岩（ CaCO_3 ）地域の水なので、その水にはCaが豊富に含まれています。また富士山地域の地下水は他の地域の水と違って特有のバナジウム（V）を含んでいることが知られています。このように、含まれている元素の種類や濃度を調べることで、その水（その物質）の由来や移動経路を追跡することが可能です。すなわち、水に含まれている元素の種類と濃度を測ってその特徴を明らかにすると、その水が雨として降った後の履歴を把握することができるわけです。このように、元素濃度を調べるだけでも、その物質の移動経路を追跡することが可能ですが、これに同位体情報などを加えると、その正確度は一層向上します。

著者情報



申 基澈（総合地球環境学研究所
研究基盤国際センター）、2008 筑
波大学大学院生命環境科学研究科
博士課程終了、博士（理学）、
2009 筑波大学 研究基盤総合セ
ンター研究員、総合地球環境学研
究所技術補佐員、2011 産業技術
総合研究所 地圏資源環境研究部門 特別研究員を経て、2012 年より現職。

（2020 年 3 月 31 日掲載）

（2020 年 4 月 7 日改版）

地下水流動研究におけるマルチトレーサーの活用法

藪崎志穂
(総合地球環境学研究所)

1. 水循環と地下水流動

地球上に存在する水には、もっとも量の多い海水のほかに、地下水、湧水、河川水、湖沼水などがあります。大気中にも水蒸気が存在し、降水(降雨や降雪など)の源となっています。これらの水はエネルギー(主に太陽エネルギー)を得ることにより循環しており、こうした現象は「水循環」と呼ばれています。持続可能な水利用を行うためには水循環を把握することが不可欠です。また、水害などの自然災害や水質汚染の対策・予防を検討するためにも、水循環は非常に重要な概念となっています。

水循環に関する研究は多岐に渡りますが、その一つに地下水の流動に関する研究も含まれています。実は地下水は人間活動とも大きく関わっており、たとえば、農業や工業用として地下水は多く利用されていますし、降雪の多い地域では融雪用として地下水が用いられている場所もあります。お酒や豆腐、ミネラルウォーターなどの食品用としても利用されており、また身近な例としては、私たちが飲む水道水の水源に地下水が利用されている地域もあります。このように人間生活と密接に関わっている地下水ですが、間違った使い方をすると枯渇したり、涵養域や流域の無闇な開発により水質汚染が生じたりすることもあります。こうした問題を考える際に、地下水流動研究は重要な役割を担っています。地下水の流動を明らかにするために、多く活用されているのが、水の性質(=水質)です。ひとことで水質といっても、種類は沢山ありますが、本稿では一般的によく使われている項目について紹介したいと思います。

2. 現地で測定する項目

地下水調査では現場で測定する項目があり、水温、pH、EC、ORP、DOなどが相当します(表1)。特に水温は時間が経過すると値が変わるため、その場で測定しなければなりません。他の項目は実験室に持ち帰ってから測定する場合がありますが、時間の経過と共に変化することもあるので、通常は現地で測定しています。いずれも持ち運びが可能なポータブルの測定機器がありますが(図1)、メーカーや価格によって測定範囲や機能が異なりますので、研究目的に適した測定機器を用いる必要があります。以下では、各項目の特徴について簡単に説明します。

水温は水の温度で、河川水や湖沼水など大気に接している水では気温の影響を受けて、測定する時期や時間によって大きく変化しますが、地下水は地中にある水のため大気とは接しておらず、年間を通じてほぼ一定した値を示します。ただし、浅い地下水の水温は降水の浸透の影響などを受けて変化する場合もあります。深い地下水では地温の影響を受けるため、表層から深層にむけて水温が変化することもあります。また、涵養された標高によって水温は変化するため、同じ地域の地下水の水温の差により、大まかですが、涵養標高の違いを把握することができるとも場合があります。

pH (potential of hydrogen) は水の酸性やアルカリ性の程度を示す値で、水素イオンの濃度を反映しています。なお、以前は“ペーハー”と呼ばれていたこともありましたが、現在は日本の工業規格に従い“ピーエッチ”または“ピーエイチ”と読むことが推奨されています。pHは酸性(pH < 7)、中性(pH = 7)、アルカリ性(塩基性)(pH > 7)

表 1. 水温、EC、pH、ORP、DO の特徴

項目	単位	特徴
水温 water temperature	℃	<ul style="list-style-type: none"> ・河川水や湖水など大気に接している水では時期や時間によって大きく変化する ・地下水は地中にある水のため大気とは接しておらず、年間を通じてほぼ一定した値を示す ・深度が深い地下水では地温の影響を受けるため、表層から深層にむけて水温が変化することもある ・同じ地域の地下水の水温の差により、涵養標高の大まかな違いを把握することも可能
pH potential of hydrogen		<ul style="list-style-type: none"> ・pH7 以下→酸性、pH = 7 →中性、pH7 以上→アルカリ性（塩基性） ・日本の地下水では、一般的に 6～7 前後の値を示す ・深い地下水では相対的に高い値（アルカリ性）の値を示すことが多い ・火山地域の地下水では火山ガスの影響を受けて酸性を示すことが多い
EC electrical conductivity	電気伝導率 mS/m, S/m	<ul style="list-style-type: none"> ・水に溶存している物質量の総量を示す ・EC の値が高いほど水に溶けている成分量は多くなるが、何が溶けているのかは把握できない ・降水の EC は通常 3 mS/m 以下の低い値を示す ・地下水では、一般的に EC は 10～30 mS/m を示す地点が多いが、火山地域の地下水や沿岸付近で海水が混入している地下水、深度の深い地下水などでは沢山の成分が溶けているため EC は高くなる ・海水の EC は 4,000～4,500 mS/m と非常に高いため、海水の混入の把握が可能
ORP oxidation-reduction potential	酸化還元電位 mV	<ul style="list-style-type: none"> ・水が好氣的条件下にあるか、嫌氣的条件下にあるかの判断に用いられる ・常時大気に降れているような河川や湖沼水では好氣的条件にあるため、相対的に高い値を示す ・深い地下水など嫌氣的な条件下にある場合には ORP は低い値を示す
DO dissolved oxygen	溶存酸素量 mg/L, ppm	<ul style="list-style-type: none"> ・水にどれくらいの酸素が溶けているかを示す ・DO が高いと酸素が多く溶けており、DO が低いと溶存酸素量は少ない ・DO は植物や生物活動と深く関連しているため、湖沼環境を把握する際に良く利用されている



図 1. (右) EC・pH メーター (D-54, HORIBA)、(左) ORP メーター (PH72, YOKOGAWA)

に区分できます。pH は地質の影響を受けやすく、日本の地下水では、一般的に 6～7 前後の値を示すことが多いですが、深い地下水では相対的に高い値（アルカリ性）を示すことが多く、また火山地域の地下水では火山ガスの影響などを受けて酸性を示す場合が多いです。

EC (electrical conductivity) は電気伝導率とも呼ばれており、水に溶存している物質量の総量を把握できます。EC の値が高いほど水に溶けて

いる成分量は多くなります。しかし、EC の値からは何が溶けているのかわかりません。降水は成分が殆ど溶けていないため、EC は通常 3 mS/m（ミリジーメンズ／メートル）以下の低い値を示しています。一般的な河川の EC は上流で低く、下流に向かうにつれて高くなる傾向があります。日本の場合、平均的には 5～20 mS/m 程度の値を示しています。地下水では、一般的に EC は 10～30 mS/m を示す地点が多いですが、火山地域の地下水や沿岸付近で海水が混入している地下水、深度の深い地下水（滞留時間が長い地下水、化石海水が混入している地下水）などでは沢山の成分が溶けている場合が多く、EC も高い値を示すこととなります。たとえば、海水の EC は 4,000～4,500 mS/m と非常に高いため、地下水における海水混入の有無を EC からある程度判断することができます。

ORP (oxidation-reduction potential) は酸化還元電位とも呼ばれており、水が好氣的条件下にあるか、嫌氣的条件下にあるかの判断に用いられています。常時大気に降れているような河川や湖沼

水では好氣的条件にあるため、ORPは200～300 mVの相対的に高い値を示しますが、深い地下水など嫌氣的な条件下にある場合にはORPは低い値を示します(-200 mV以下になる場合もあります)。

DO (dissolved oxygen) は溶存酸素量とも呼ばれ、水にどれくらいの酸素が溶けているかを示す値です。mg/L または ppm で表示され、値が高いほど多くの酸素が溶存していることとなります。DOは植物や生物活動と深く関連しているため、湖沼環境を把握する際に良く利用されています。たとえば、有機物や微生物が多い湖沼(一般的に水質汚濁が生じている湖沼)では消費される酸素が多くなるためDOが低くなり、貧酸素状態となって生物が生息できない環境であることがわかります。

これらの項目を測定し、データを地図にプロットして平面分布図を作成することで、地下水の帯水層の違いや、地下水流動の把握などに活用することができます。

3. 無機溶存イオンと水質組成図

水には物質を溶かす性質があり、沢山の種類の物質が溶存しています。しかしながら、何が溶けているのかは地下水の場所や深度、地質の条件などによって異なるため、分析装置で測定することにより初めて知ることができます。なお、現場で大よその特徴を把握するための試薬(パックテストなど)もありますが、これは色で判断するため主観的な要素が強く、参考値として利用するのが望ましく、正確な値を知るためには、やはり機器分析で実施する必要があります。

地下水に溶存している成分で一般的に多く含まれているものとして、無機溶存イオンが挙げられます。これには、ナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+)、カルシウムイオン(Ca^{2+})、マグネシウムイオン(Mg^{2+})などの陽イオンと、塩化物イオン(Cl^-)、硝酸イオン(NO_3^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、リン

酸イオン(PO_4^{3-})、炭酸水素イオン(HCO_3^-)などの陰イオンがあります。昔は滴定など手分析で項目ごとに分析しており、手間と時間がとてもかかっていたようですが、現在は分析装置(主にイオンクロマトグラフ(IC))を利用することで、陽イオンと陰イオンを比較的短時間かつ高精度で測定することができます。地球研ではICS-3000やICS-6000(いずれもThermo Fisher Scientific社製)を用いて分析しています。こうしたイオンの濃度はペットボトルのラベルに表示されている場合がありますので、みなさんもご覧になったことがあるかもしれません。イオン濃度は、通常“mg/L”(1L中に何mgのイオンが含まれているか)として表示されます。mol表示などで示される場合もありますが、いずれも変換は可能です。

イオン濃度は数値として表示されますが、沢山の地点を比較する場合には、数値では把握しにくい場合があります。そこで、溶けている成分の値を図示して、水質の特徴を把握する方法がよく用いられています。この図を水質組成図と呼んでいます。水質組成図には表現方法の違いにより複数の種類がありますが、ここではよく使われているシュティフダイアグラムとトリリニアダイアグラムについて説明します。

シュティフダイアグラム(stiff diagram)は、陰イオンと陽イオンの濃度を六角形の図で表したもので、形や大きさから水質の特徴をひとめで把握することができます(図2)。ヘキサダイアグラムと呼ばれることもあります。なお、濃度の単位はmeq/L(水1Lに含まれるミリ当量値)を用いています。凡例で示しているように、真ん中を0とし、左側に陽イオン(上から $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})、右側に陰イオン(上から Cl^- 、 HCO_3^- 、 $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$)をプロットし、それぞれの点を線で結ぶと作成できます。真ん中の直線から距離が離れているほど、すなわち図の形が大きいと濃度が高いことになり、より多くの物質が溶存していることとなります。

シュティフダイアグラムでは図の形から水質の

特徴を知ることができます。特徴的な水質組成 4 つを例として図 2 に示しました。1 は海水で、 Na^+ と Cl^- を多く含んでおり、このような水質組成を Na-Cl 型と示します。また、横方向に 1/200 で表示されているため、濃度が非常に高いことがわかります。2 は石灰岩地域の湧水で、 Ca^{2+} と HCO_3^- 以外は殆ど含まれておらず、Ca- HCO_3 型となっています。石灰岩は炭酸カルシウム (CaCO_3) を主成分とする堆積岩で、水に溶解すると、“ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ ”の化学反応が生じ、水中の Ca^{2+} と HCO_3^- 濃度が高くなります。鍾乳洞の地下水も同様の水質組成を示しますが、濃度は場所によってやや異なります。3 は比較的深い地下水（深井戸の水）で、Na- HCO_3 型を示しています。日本では浅い地下水や湧水、河川水などでは Ca- HCO_3 型が卓越していますが、深い地下水は地下に滞留している時間が長くなるため、地層中の鉱物との化学反応等が生じて水質も変化し（たとえば、粘土鉱物と水との反応では、 Ca^{2+} や Mg^{2+} が粘土鉱物に吸着され、 Na^+ や K^+ 、 HCO_3^- が放出されるため、水中の Na^+ や K^+ 、 HCO_3^- 濃度が高くなります）、Na- HCO_3 型の水質組成を示すことが多くなります。更に年代を経た水では

Na-(Cl+ HCO_3) 型や Na-Cl 型のように異なった水質組成に変化することもあります。深度が 1,000 m を超えるような非常に深い地下水でこうした水質の特徴が散見されており（茶屋ほか, 1977；丸井, 2014 など）、地質の影響に加え、化石海水の影響などを受けていると考えられます。また、大抵の場合、深い地下水のほうが溶存成分量は多くなっています。そのため、水質組成をみることで、浅い地下水か、深い地下水かの大まかな情報を得ることができます（この例に当てはまらない場合もあります）。4 は Ca- SO_4 型で、少し珍しい水質組成です。火山起源地域の地下水・湧水や温泉水、黄鉄鉱を含む地質が分布する地域の地下水などで見られる水質組成です。Ca- SO_4 型の水では Fe（鉄）や Mn（マンガン）などの金属元素濃度も高いことが多く、地質と強い関係を持つ水質であると言えます。これら 4 つの水質組成のほかにも Ca-Cl 型（塩水化した地下水や融雪剤の影響を受けた地下水などで見られる）や複合型など多くの種類があります。いずれにしても、形と大きさを比べることで、同じ地域の地下水であれば地下水流動や帯水層の把握に役立てることができ、沿岸域であれば海水の混入の有無のほか、帯水層の深度や地質の推定などにも活用することができます。地下水流動研究では非常に重要な手法になります。

もう一つ、よく利用される水質の表示法があります。トリリニアダイアグラム (trilinear diagram) と呼ばれるもので、中央の菱形座標図 (キーダイアグラム) と、左右 2 つの三角座標図からなります (図 3)。パイパーダイアグラム (piper diagram) とも呼ばれています。シュティフダイアグラムと同様に、陰イオン 4 成分、陽イオン 4 成分を対象としています。この図ではそれぞれのイオン濃度の当量値の割合 (当量%) を表示しているため、溶存成分量は反映されませんが、化学成分濃度の相対的な割合を瞬時に把握することができます。通常、トリリニアダイアグラムの菱形座標図の部分を 4 つに区分し、I 「アルカリ土類炭酸塩型」、

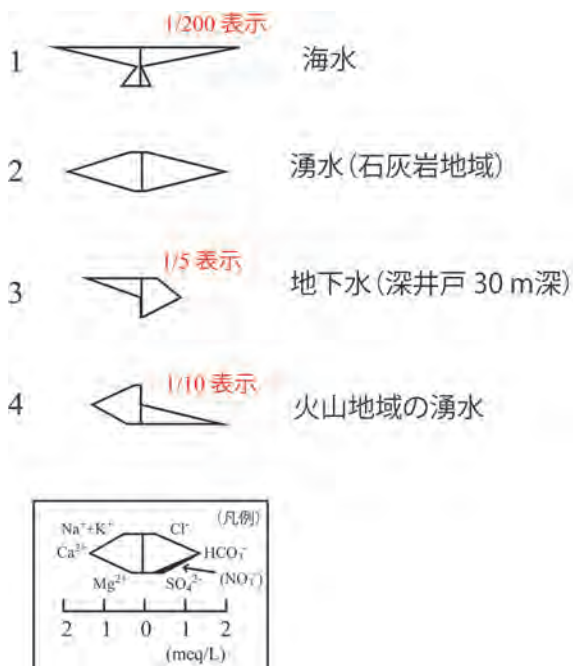


図 2. 水質組成図 (シュティフダイアグラム)

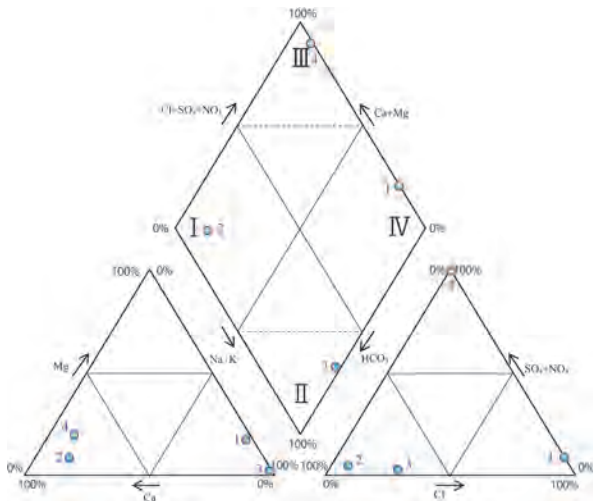


図3. 水質組成図 (トリリニアダイアグラム)

Ⅱ「アルカリ炭酸塩型」、Ⅲ「アルカリ土類非炭酸塩型」、Ⅳ「アルカリ非炭酸塩型」と呼んでいます。ⅡおよびⅢの部分をも更に上下に二等分し、内側の部分を「中間型」として表示する場合があります。

それぞれの大きな特徴として、Ⅰには浅層地下水や湧水、河川水などがプロットされ、日本の表流水や地下水では最も多くの地点がこの部分に含まれます。Ⅱには深層地下水など滞留時間が比較的長い水がプロットされます。Ⅲには温泉水(熱水)や化石海水、火山地域の地下水・湧水など、Ⅳには海水などがプロットされます(藪崎, 2011)。ただし、すべての水が上記の分類に適合する訳ではないので(たとえば、温泉水でもⅡにプロットされる場合があります)、この点に注意して水質の評価を行う必要があります。図2のシュティフダイアグラムで示した4地点について、1(海水)はⅣに、2(湧水)はⅠに、3(深層地下水)はⅡに、4(火山地域の湧水)はⅢにプロットされており、ほぼ上述した分類に適していることがわかります。今回は4地点のみの表示ですが、百~数百を超えるような多くの地点でも同一の図にプロットすることができるため、溶存成分の場所による違いや、同じ地点での水質の時間変化を把握する際に特に効力を発揮します。

このようにシュティフダイアグラムおよびトリリニアダイアグラムでは同じ水質データから異なる

情報を得ることができるため、用途に応じて多くの地下水流動研究で利用されています。

4. 微量成分

水中にごく僅か含まれている成分を微量成分と言います。たとえば、Fe(鉄)やMn(マンガン)、Al(アルミニウム)、Cu(銅)、Zn(亜鉛)、Sr(ストロンチウム)、Hg(水銀)、As(ヒ素)などがあります。これらは原子吸光光度計やICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析計)などで測定することができます。特にICP-MSでは複数の元素を同時に分析することができ、検出感度は元素によって異なりますが、ppb~pptのオーダーで測定することができます。地球研では、Agilent 7500cxやAgilent 8900 ICP-QQQで分析しています。

地下水の微量成分の濃度は場所によって異なりますが、火山地域の地下水ではAlやFe、Mn、B(ホウ素)などを多く含んでいることが多いです。また、微量成分の多くは地質由来となっているため、岩石や土壌と長期間接触している滞留時間の長い地下水では濃度が高くなる傾向があります。また人体に有害なAsやHg、Cd(カドミウム)、Pb(鉛)などを多く含んでいる場合もあり、地下水汚染の把握では重要な項目となります。これらの元素は人為的な汚染により負荷された場合が多いですが、地質等の自然起源のものもあります。また、V(バナジウム)のように富士山など一部の限られた地域の地下水や湧水で濃度が高い元素もあり、こうした物質は地下水流動や帯水層の違いを調べる際に利用できます。また、地質(岩石)により含まれる元素は異なっているため、地下水中の微量成分濃度を測定することで、地下水流動や涵養域を推定できる場合があります。このように、地下水流動研究では微量成分もトレーサーとして有効活用することができます。

5. 水の安定同位体

安定同位体には様々な種類があります。水(H₂O)を構成する元素のH(水素)とO(酸素)

にも安定同位体があり、水素安定同位体（以下、 $\delta^2\text{H}$ ）および酸素安定同位体（以下、 $\delta^{18}\text{O}$ ）と呼ばれています。これらの同位体は水そのものとなりますので、水の挙動を把握するための非常に優れたトレーサー（追跡子）となります。なお、同位体の詳細については、本冊子の「3章 軽元素同位体」をご参照ください。

HとOの同位体比分析では、かつては前処理を行ったのち質量分析装置で測定するのが一般的でしたが、近年は波長スキャン・キャビティリングダウン分光方式（WS-CRDS）の機器を利用することにより、従来の質量分析計で測定する場合と比べてより簡便かつ短時間で分析することが可能となりました。地球研では、通常は、WS-CRDSのL2130-iおよびL2140-i（いずれもPicarro社製）を利用しています。

$\delta^{18}\text{O}$ および $\delta^2\text{H}$ には複数の特徴があり、これらの特徴を活かして、多くの地下水流動研究で利用されています。利用法の一例を、以下に紹介します。

- ・流域の地下水等の同位体比の空間分布を示すことで、帯水層の違いや地下水流動、他の水塊との混入の有無などを把握することができます。なお、海水の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^2\text{H}$ は約0%で、通常の地下水や湧水、河川水等と比べると相対的に高い値を示すため、沿岸域では海水混入の把握にも活用することができます。
- ・ δ -ダイアグラム¹⁾ に地下水や湧水、海水など異なる水塊の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^2\text{H}$ をプロットして計算することにより、ある水試料に混入していると予想される水塊のそれぞれの混合割合を推定することが可能となることもあります。この場合、異なる水塊の同位体比には明瞭な差があることが条件となります。
- ・蒸発の発生に伴い水の同位体比が高くなる性質を利用して、地下水や湧水の蒸発の有無や、土壤中（土壌水）で蒸発の影響がおおよぶ深度を把握することができます。
- ・標高と同位体比に負の相関が存在するため（高

度効果）、この特徴を利用して地下水や湧水などの涵養域を推定することができます。

- ・地下水の同位体比は時間変化が少なく比較的一定した値を示しますが、降水（降雨や降雪）はイベント毎に同位体比が大きく変動するため、降水と河川水の連続観測を行い両者の同位体比を比較することで、降雨-流出過程の解明につなげることもできます。

このように、工夫次第で多くの情報を得ることができるため、 $\delta^{18}\text{O}$ や $\delta^2\text{H}$ は地下水流動研究では欠くことのできない重要な項目となっています。

6. 滞留時間の推定

持続的な地下水利用を行う際には、地下水の滞留時間²⁾を把握することが重要となります。水の滞留時間を把握するためには幾つかの方法がありますが、その中でも ^3H やCFCs、 SF_6 を用いた推定方法がよく利用されています。

^3H は水素の放射性同位体で、トリチウムとよばれています。陽子1つと中性子2つから構成される核種で、 β 線を放出して ^3He （ヘリウム）に壊変します。12.32年経過すると濃度が半減し、これを半減期といいます。時間が経過すると濃度が減少する性質を利用して、水の滞留時間を推定することができます。濃度はBq/LまたはTU（トリチウムユニット；1 TU=0.118 Bq/L）で示されます。たとえば、ある地下水試料について涵養された当初の ^3H 濃度が10 Bq/Lで、現在の ^3H 濃度が2.5 Bq/Lの場合、1/4の濃度に減少しているため、滞留時間はおよそ25年（半減期×2）であると推定されます。 ^3H の半減期は比較的短いため、数年～100年ほどの滞留時間の推定に利用できます。そのほかに、地下水の年代測定では ^{14}C （半減期5730年）や ^{36}Cl （半減期301000年）などの放射性同位体が利用されていますが、これらは半減期が長いため、滞留時間が数千年～100万年のようにとっても長いものに対して有効となります。日本の地下水では（非常に深い地下水を除き）数年～100年程度の滞留時間が多いため、利

用できる地点は限られてきます。

CFCsはクロロフルオロカーボン類(Chlorofluorocarbons)といい、CFC-11、CFC-12、CFC-113などがあります。冷却剤や洗浄剤などの工業用として1930年代に人工的に生成された有機化合物で、化学的に極めて安定な性質を持つため、放出されたCFCsは大気中に蓄積されました。年代によって大気中のCFCs濃度が異なるため、水中のCFCs濃度を測定して、過去の大気中の濃度と比較することにより、水が涵養された年代を推定することができます。

SF₆は六フッ化硫黄(sulfur hexafluoride)のことで、電気や電子機器などの縁ガスとして1960年代から利用されている気体です。化学的に非常に安定な性質を持っており、大気中の濃度は現在も増加しています。CFCsと同様に、水中のSF₆濃度を測定して、過去の大気中の濃度と比較することにより、水が涵養された年代を推定することができます。CFCsと比較して、より新しい水(滞留時間が10年よりも短い水)の年代推定が可能です。

降水の³H濃度、大気中のCFCs(CFC-11, 12, 113)およびSF₆濃度の経年変化を図4に示しました。これらの濃度と試料水の濃度を比較することにより涵養された時期が判明しますので、結果として滞留時間を求めることができます。ただし、単純に濃度を比較するだけで結果が得られる訳ではなく、涵養プロセスにおいて地下水流動を考慮

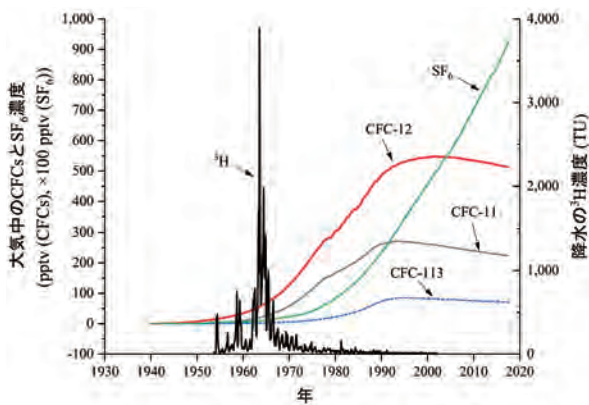


図4. 降水の³H濃度、大気中のCFCsおよびSF₆濃度の経年変化(藪崎, 2021の図を一部加筆・修正)

しなければならないので(通常はモデルを用いて検討します)、多少手間はかかりますが、重要な情報を得ることができます。

7. おわりに—マルチトレーサーとしての有効性—

以上で紹介したように、地下水流動研究では溶存成分や同位体など、多くの項目をトレーサーとして活用することができます。これらのトレーサーは単体で利用することもできますが、複数のトレーサーを併せて利用することで得られる情報は格段に増え、また信頼性も増すため、できるだけ多くのデータを得ることが望ましいと言えます。こうした複数のトレーサーを用いてある事象を解明する方法をマルチトレーサー法と言います。マルチトレーサー法は、広域を対象とした地下水流動研究などで特に効果的であると考えられます。

複数のトレーサーを用いた研究例として、忍野村の河川調査で実施した結果を図5に示しました。この図は、村内を流れる新名庄川しんなしょうがわと桂川のpHとシュティフダイアグラムの平面分布を示しています。両河川ともに、pHは上流(東側)が高く、下流(西側)に向かうにつれて低下しており、特にある地点を境に値が大きく変化していることがわかります。この結果より、値が急変している辺りでpHが7前後の浅層の地下水や湧水が河川に流入していることが予想されます。また、pHが変化している地点でシュティフダイアグラムの形や大きさもやや変化しており、下流の河川水の水質組成は浅層の地下水や湧水の水質組成に近付いています。このようにpHや水質組成図などの複数のトレーサー(マルチトレーサー法)を利用することにより、河川水と地下水の相互関係について明瞭に把握することができました。この研究例では2つのトレーサーを用いた単純なものですが、更に複数のトレーサーを併せることで、より複雑な地下水流動の解明にもつなげることができます。

今回紹介したトレーサーのほかに、地下水流動

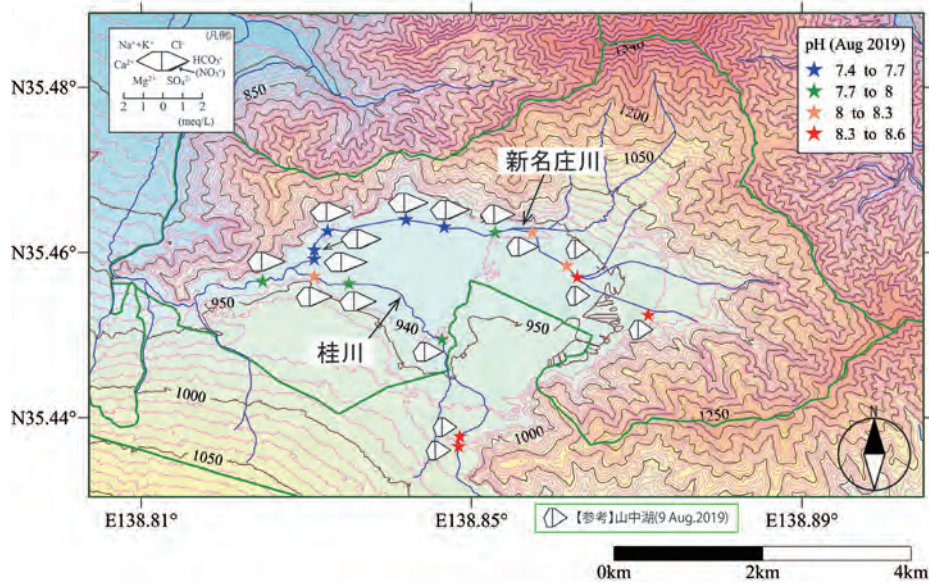


図 5. 河川水の pH と水質変化 (山梨県忍野村の調査例) (藪崎, 2020)

研究では比較的新しい項目である Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) や Pb 同位体比 ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) などを利用した研究も増えてきており、今後、マルチトレーサー法を利用したさらなる研究の発展が期待されます。

注釈

- 1) δ -ダイアグラムとは、横軸 (x 軸) に $\delta^{18}\text{O}$ 、縦軸 (y 軸) に $\delta^2\text{H}$ をとり、水試料の同位体比をプロットした図のことを意味します。
- 2) 滞留時間とは降水や河川水等が地下に浸透して帯水層 (地下水) に達したときを^{ゼロ}0とし、地下水が地中を流動して、ある場所に到達するまでにかかった時間のことを意味しています。簡単に言えば水の年齢に相当します。

文献

茶谷邦男・加賀美忠明・富田伴一・大沼章子・荘加泰司・浜村憲克 (1977)：濃尾平野の超深層地下水の水質とラドン濃度の時期的変動。日本地下水学会誌, 19, 87-103.

丸井敦尚 (2014)：首都圏の深層地下水。地学雑誌, 123, 172-181.

藪崎志穂 (2011)：地下水の水質と安定同位体の特徴およびその活用法。高村弘毅編「地下水と水循環の科学」。古今書院, 41-68.

藪崎志穂 (2020)：忍野八海と忍野村の地下水。BIOCITY, 84, 36-43.

藪崎志穂 (2021)：「見えない」地下水の流れを「見える」ようにするには？—安定同位体や CFCs, SF₆ を用いた地下水の涵養域および滞留時間の推定法—。地球科学, 75, 91-96.

著者情報



藪崎志穂 筑波大学大学院 博士課程 生命環境科学研究科を修了。2016年4月より総合地球環境学研究所に所属。専門は同位体水文学。各地の降水の同位体長期観測や、地下水・湧水の水質の特徴把握、福島県や仙台市の沿岸域の地下水調査、忍野村の地下水流動観測などを行っています。

(2022年3月31日掲載)

同位体地図 (Isoscape)

陀安一郎
(総合地球環境学研究所)

元素の安定同位体比は、元素の由来（どこからきたか）や反応過程（どのように変化してきたか）を含んだ情報です。例えば、水の水素・酸素同位体比であれば、水がどのように蒸発するか、大気をどのように移動し、どこで雲を作り、どこに雨として降るか、また降った雨が地下水や河川としてどのように流れてくるかなどによって、ある場所にある水の水素・酸素同位体比は影響を受けます。

そこで、例えば降水の水の水素・酸素同位体比をたくさんの地点で測定して、地図の上を書いてみると、ちょうど天気図のように「同位体比の分布状況の地図」を書くことができます。これを同位体 (Isotope) から見た風景 (landscape) という意味で、Isoscape と呼びます (West et al. 2010)。定訳はありませんが、ここでは「同位体地図」としておきましょう。同位体地図を利用すると、その場所の同位体比の状況が直感的にわかります。実際にあらゆる地点の同位体比を測定することはできないので、同位体比が変化する理論

を用いたり、地点間を内挿したりして GIS (地理情報システム) 上で作成します。例えば、図 1 では、モデルにより推定された降水量で重み付けされた年間平均降水の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の例を示しますが、「軽元素同位体」の項目で説明した、「緯度が高いほど酸素同位体比が低くなる」などの水の水素・酸素同位体比の分布の特徴が直感的に理解できます。

図 1 は降水の酸素同位体比の例ですが、同じ世界地図に他の元素の同位体比を重ね合わせることもできます。図 2 に示しますように、ひとつの同位体地図では「同じ同位体比」を示す場所はたくさんありますが、複数の同位体比に関する同位体地図を重ね合わせることで、より確からしく場所の特定ができる可能性があります。例えば、汚染源の特定や食品の産地判別に関しては、出来るだけ候補となる場所が限定される方が、その特定にも役に立ちます。私たちはこのやり方を「多元素同位体地図 (Multi-Isoscapes)」と呼び、この研究方法をさらに進めようとしています。

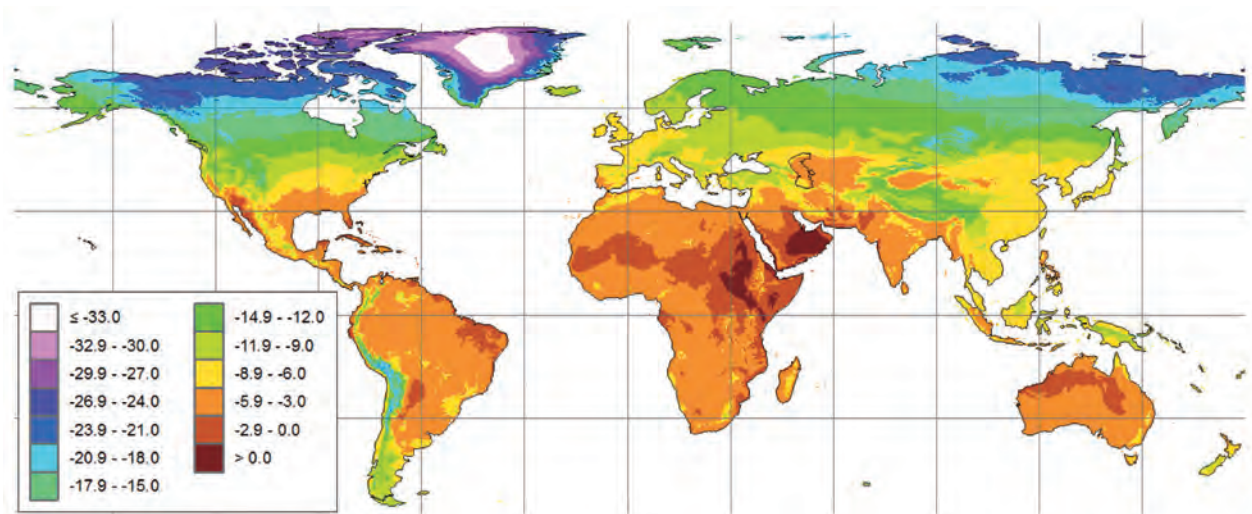


図 1. モデルにより推定された降水量で重み付けされた年間平均降水の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) の例 (Terzer et al. 2013)。

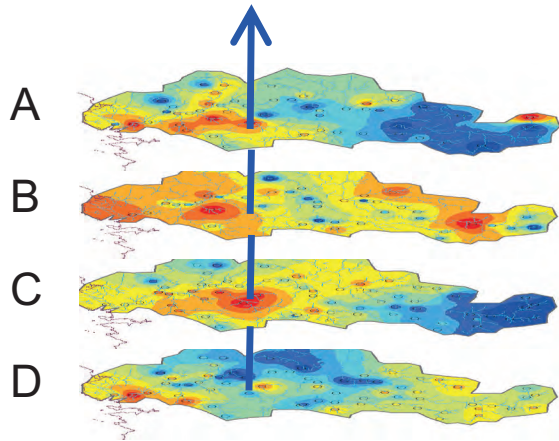


図2. 多元素同位体地図 (Multi-Isoscapes) の概念図
1つの元素の同位体地図を1枚とした場合、この例ではA～Dの4枚の図を重ね合わせて矢印の地点の特徴が表現されます。

文献

Terzer S, Wassenaar LI, Araguás-Araguás LJ, Aggarwal PK (2013) Global isoscapes for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in precipitation: improved prediction using regionalized climatic

regression models. *Hydrology and Earth System Sciences* 17: 4713-4728.

<https://doi.org/doi:10.5194/hess-17-4713-2013>

West JB, Bowen GJ, Dawson TE, Tu KP (2010) *Isoscapes: Understanding movement, pattern, and process on Earth through isotope mapping*. Springer

著者情報



陀安一郎 (総合地球環境学研究所研究基盤国際センター教授) 1997年京都大学大学院理学研究科修了、博士 (理学)。日本学術振興会特別研究員・日本学術振興会海外特別研究員を経て2002年総合地球環境学研究所助手、2003年京都大学生態学研究センター助教授・准教授、2014年より現職。

(2020年3月31日掲載)

トレーサビリティ

陀安一郎
(総合地球環境学研究所)

1. トレーサビリティという言葉

トレーサビリティ (Traceability: トレーサビリティとも表記される) とは、追跡 (Trace) と能力 (Ability) を組み合わせた造語で、日本語では「追跡可能性」と訳すことができます。食品、医薬品、工業製品、計量機器など多岐にわたって使われている概念ですが、ここでは食品のトレーサビリティを例に挙げて説明します。現代社会では、生産者と消費者が直接取引することは少なく、複雑な流通過程を経るために、どこで作られたものが明確でないことが多いと思います。特に、ここ数十年の間に、牛肉においてBSE (牛海綿状脳症、Bovine Spongiform Encephalopathy) 問題が生じたことや、遺伝子組み換え作物 (genetically modified organism) に関する不安などもあって、食品のトレーサビリティが注目されています。トレーサビリティには、トレースバック (遡及) とト्रेसフォワード (追跡) の機能があります。前者は履歴の「上流側」にたどるものであるのに対し、後者は「下流側」にたどるものです。トレーサビリティが確立した商品では、もし何らかの問題が発見された時、トレースバック機能を用いて上流側にさかのぼり、その問題の原因を追求することに役立てることができます。また、ト्रेसフォワード機能を用いて、それらの商品の流通経路をたどり、購入した可能性のある消費者を特定することができます(「食品トレーサビリティシステム導入の手引き」改訂委員会2008)。現在、日本では牛肉および米についてトレーサビリティが義務化されています。これらのトレーサビリティについては、いずれも人間が問題を回避するために作り上げたシステムであり、

これらが正常に機能することで社会の信頼を得ることができると考えられます。

牛肉および米についてのトレーサビリティを考える場合、「産地」は明確に特定できるため、正しくトレーサビリティが確立されれば、理論的にはすべてのトレーサビリティを人間が管理することができます。しかし、他の農産物に関してはこのような形でのトレーサビリティは確立していないため、消費者が流通経路をたどる一般的な方法は存在しません。近年、食品の産地を知りたいという希望が消費者に生まれてきており、それに対応する様に「国産」や「〇〇県産」という表示を目にすることも多くなってきています。では、科学的に産地を特定する方法はあるのでしょうか？現在、食のトレーサビリティを科学的に解明する方法は、遺伝子 (DNA) 情報を用いた手法や元素濃度を用いた手法 (例: Leal et al. 2015)、安定同位体比の情報などがありますが、対象の産品に関してどの手法が最適かに関しては個別に検討する必要があります。

2. 環境トレーサビリティ

この「トレーサビリティ」概念を環境において考えることが「環境トレーサビリティ」です。前述しましたように、トレーサビリティの確立のためには、ある現象に関してトレースバック (遡及) とト्रेसフォワード (追跡) を行えることが必要です。

環境問題の歴史をひもといってみますと、日本においては高度成長期の公害問題の顕在化を受けて、環境基本法が設定され、大気汚染、水質汚濁、土壌汚染などに対して基準が設けられま

した。それに伴って、各工場には水質汚濁防止法が定める工場排水を規制する法律が設定されました。現在の社会においては、このような「ポイントソース（点源）」から出てくる汚染物質に関する問題については、法律的な対策が取られており、一律の基準で問題の発見と解決法が明示されています。しかし、近年顕在化してきた地球環境問題においては、「ノンポイントソース（非点源）」と呼ばれる、明確な要因のはっきりしない現象も多く、問題とされています。その対策を取るためには自然界における微妙な違いを識別する必要があります。環境基準値を満たしていれば、現在直接的に問題が生じていないと言えますが、もし何らかの物質の濃度が上昇しつつあったり、その性質が変わっていったりすれば、今後何らかの問題が起きるかも知れません。同じ濃度であったとしても、その「性質」が変わっているかどうかに関して、いろいろな元素濃度の変化や、同位体比の変化捉えることによって、問題のトレースバック（遡及）とトレースフォワード（追跡）がいつでもできるような「予防原則」が成り立つような仕組みを「環境トレーサビリティ」という考え方でとらえていこうと考えています。

文献

「食品トレーサビリティシステム導入の手引き」改訂委員会 (2008) 食品トレーサビリティシステム導入の手引き

<http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/trace/index.html>

Leal, M.C., Pimentel, T., Ricardo, F., Rosa, R. and Calado, R. (2015) Seafood traceability: current needs, available tools, and biotechnological challenges for origin certification. *Trends in Biotechnology* 33: 331-336.

<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.03.003>

著者情報



陀安一郎（総合地球環境学研究所研究基盤国際センター教授）1997年京都大学大学院理学研究科修士、博士（理学）。日本学術振興会特別研究員・日本学術振興会海外特別研究員を経て2002年総合地球環境学研究所助手、2003年京都大学生態学研究センター助教授・准教授、2014年より現職。

(2020年3月31日掲載)