

Sr-Nd 同位体を用いた地圏環境研究

Sr-Nd Isotopic Study on Geo-environmental Science

横尾頼子*
Yoriko Yokoo

はじめに

放射性起源の安定同位体である Sr 同位体 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) および Nd 同位体 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) は、隕石や地球上の岩石・鉱物の形成・変成年代を知るために使われてきたが、その地質学的な背景を元に、地球表層物質の起源を明らかにするためのトレーサーとしての利用が近年広く適用されてきている。

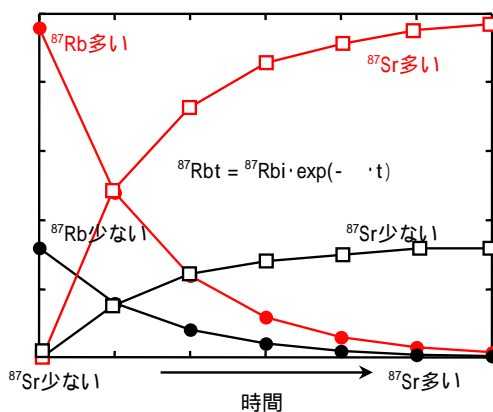
本稿では、Sr-Nd 安定同位体の原理を概説し、地球表層特に地圏環境の堆積物や土壌の起源や生成過程への応用研究について紹介する。

Sr 同位体の原理

ストロンチウム (Sr) には ^{88}Sr 、 ^{87}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{84}Sr の 4 つの安定同位体があり、このうち ^{87}Sr だけが親元素である ^{87}Rb が放射性壊変 (壊変、半減期 488 億年) して生じる放射性起源の安定同位体である。この壊変速度は一定であり、物理的・化学的条件に左右されないため、正確な時計となり、隕石や地球上の岩石・鉱物の形成年代や変成年代を求めることができる。これを放射性年代決定法という。岩石・鉱物中の娘元素 ^{87}Sr 量は、親元素 Rb 量および年代による。すなわち、Rb が多いものほど、年代が古いものほど、 ^{87}Rb の壊変量が多く、従って生成される ^{87}Sr 量も多くなる (第 1 図)。実際には、 ^{87}Sr 絶対量を測定することは困難なため、存在度および質量数の近い安定同位体である ^{86}Sr に対する同位体比

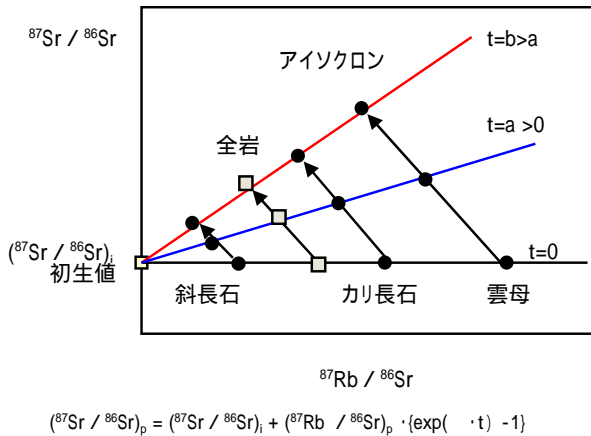
($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) を測定し求める。分析に際しては、岩石・鉱物は混酸で溶解し、陽イオン交換カラムに通して、Ca や Rb から分離・精製した Sr の単離物を、表面電離型質量分析計に導入し測定する。実験室間の比較のために、国際標準試料 NIST-SRM987 (SrCO_3) を用いて、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71025$ に規格化する。分析誤差は小数点 5 桁目で 1~3 程度であり、小数点 4 桁目で 1 の差も有意な違いである。

岩石の形成年代は、全岩や岩石の構成鉱物それぞれの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比および Rb 量を求め、アイソクロン (等時線) を引き、その岩石の初生値 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$) および傾き ($e^{-\lambda t}$: λ =壊変定数、 t =年) から決定することができる。ここでこのアイソクロン概念図 (第 2 図) を見ると、同じ岩石・鉱物でも、年代を経る (古いもの) ほど $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は高くなる。また、同じ年代を経ている、カリ長石や雲母などカリウ



第 1 図 ^{87}Rb の 壊変

*同志社大学工学部環境システム学科



$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_p = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i + ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_p \cdot (\exp(\lambda t) - 1)$$

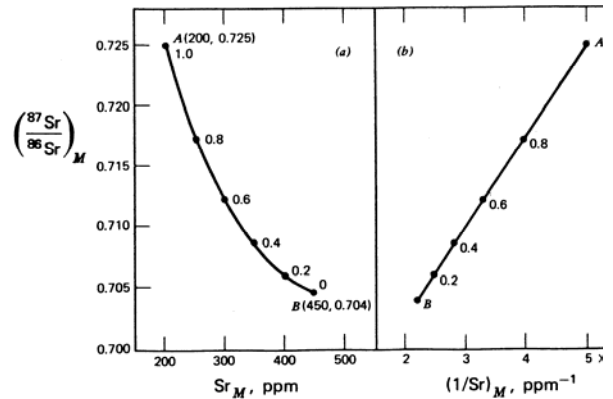
第2図アイソクロン（等時線）の概念図

Δ (K) に富む鉱物は Rb/Sr 比が高く、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比は高い。一方で Ca に富む斜長石は Rb/Sr 比が低く、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も低い。

Sr²⁺ は同じアルカリ土類金属元素である Ca²⁺ と似たイオン半径を示し (Sr²⁺ : 1.13、Ca²⁺ : 0.99)。一方で Rb⁺ は同じアルカリ金属元素である K⁺ と似たイオン半径を示す (Rb⁺ : 1.48、K⁺ : 1.33)。同じ電荷およびイオン半径を持つということは、マグマ中や水溶液中のイオンの性状の指標であるイオンポテンシャルがほぼ同じであることを意味し、Sr は Ca と、Rb は K と似た地球化学的挙動を示す。マグマから火成岩が形成される際の、結晶分化作用においては、初期に結晶化する輝石や斜長石にイオンポテンシャルの高い Ca は入りやすく、一部を同じイオン半径である Sr が置換し、塩基性岩を形成する。

一方、イオンポテンシャルの低い K-Rb はマグマ (液相) に残りやすく、結晶分化作用の後期に結晶化する雲母やカリ長石に取り込まれ、酸性岩を形成する。このため、地球表層を構成している岩石・鉱物は様々な Rb/Sr 比をもつ。Ca-Sr に富むマントル物質や海底地殻を構成する塩基性岩の玄武岩は Rb/Sr 比が低く、よって ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も低い (0.703 ~ 0.706)。

一方、大陸地殻を構成する酸性岩の花崗岩や堆積岩の砂岩・頁岩は K-Rb に富む鉱物から成り、Rb/Sr 比は高く、従って ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比も相対的に高くなる (>



第3図 異なる ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比・Sr 濃度を持つ 2 成分の混合モデル (Faure、1986)

0.710) 炭酸塩岩 CaCO₃ は K-Rb をほとんど含まいため、Rb/Sr 比は 0 に近く、生成後の Rb の壊変による影響も少ないため、その ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比 (0.707 ~ 0.709) は炭酸塩岩が生成した当時の環境水 (海水) の組成を反映していると考えられる。

このように地球表層を構成する岩石・鉱物はその年代や Rb/Sr 比によって、幅広い ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比をとる。半減期が 488 億年である親元素 Rb の壊変による値の変化は、現世を見ている限り ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を変えることはなく、表層物質において ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比が様々な値を示す要因は、それぞれ固有の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を持つ起源物質が保存条件下で混合することである。つまり ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比を用いることで、起源物質の特定やその混合割合を求めることができる。マグマの結晶分化の例で述べたように、Sr は Ca とイオンポテンシャルが同じであり、似た地球化学的挙動を示す。岩石・鉱物が風化し、Sr²⁺ や Ca²⁺ が土壌水や河川水中に溶存したり、生物体内に吸収されたりといった表層生態系での物質循環内でも似た挙動を示す。水素や酸素・窒素など軽元素の安定同位体と違い、Sr 同位体は物理過程や代謝過程などでの同位体分別が無視できるため、土壌・堆積物などの地質体のみならず、海水・陸水中の Ca の起源や、生物の殻や骨、細胞壁などを構成する Ca の起源やその混合割合を求めることができる。

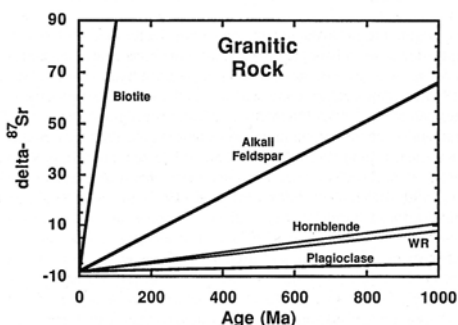
二成分の混合の場合、両端成分の Sr 同位体比および

び Sr 濃度が分かれば、混合物の二成分の混合割合を求めることができる（第3図）。

Nd 同位体の原理

ネオジウム (Nd) 同位体も、Sr 同位体同様、放射性元素の崩壊を利用し、地球上の物質の形成・変成年代を知る放射性年代決定法に使われる同位体である。Nd には ^{142}Nd 、 ^{143}Nd 、 ^{144}Nd 、 ^{145}Nd 、 ^{146}Nd 、 ^{148}Nd 、 ^{150}Nd の 7 つの同位体がある。 ^{143}Nd は親元素である ^{147}Sm (サマリウム) が放射性壊変 (壊変、半減期 1060 億年) して生じる放射性起源の安定同位体である。Sm が多いものほど、年代が古いものほど、 ^{147}Sm の壊変量が多く、従って生成される ^{143}Nd 量も多くなる。実際には、 ^{143}Nd 絶対量を測定することは困難なため、存在度および質量数の近い安定同位体である ^{144}Nd に対する同位体比 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) を測定し求める。分析に際しては、岩石・鉱物は混酸で溶解し、陽イオン交換カラムに通して、希土類元素 (REE) から分離・精製した Nd の単離物を、表面電離型質量分析計に導入し測定する。実験室間の比較のために、国際標準試料 La Jolla などを用いて、規格化する。分析誤差は小数点 6 桁目で 5 程度であり、小数点 5 桁目の差も有意な違いである。

REE は La から Lu まで原子番号が大きくなるに従って、ランタノイド収縮を起こすため、原子番号の大きい Sm^{3+} (イオン半径: 1.04 Å) の方が、 Nd^{3+} (1.08 Å) よりイオン半径がわずかに小さくなる。REE は Eu^{2+} と Ce^{4+} になる場合を除きいずれも 3 価となるため、非常に似通った地球化学的挙動を示すが、イオン半径のわずかな違いを反映し、マグマの結晶分化過程ではイオンポテンシャルの高い Sm^{3+} が結晶 (固相) に入りやすく、相対的にイオンポテンシャルの低い Nd^{3+} はマグマ (液相) に入りやすい。従って、マントル物質や海洋地殻を構成する玄武岩は Sm/Nd 比が高く、よって $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比も高い (0.5130 ~ 0.5125)。一方、大陸地殻を構成する酸性



第4図 典型的な花崗岩構成鉱物の Sr 同位体比の時間変化。(Kendall and McDonnell, 1998)

縦軸の ^{87}Sr は各試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比と標準試料値 0.71025 との千分率偏差。

岩の花崗岩は Sm/Nd 比は低く、従って $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比も相対的に低くなる (0.5120 ~ 0.5115)。

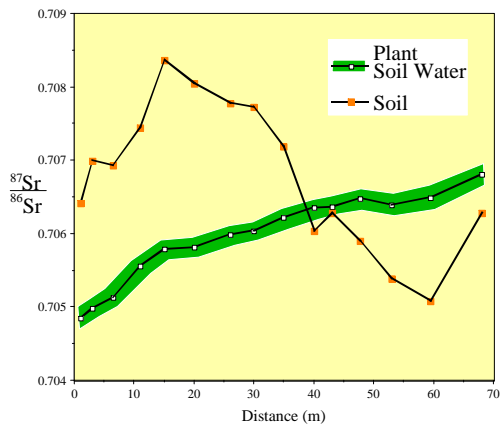
REE はいずれも 3 価となり、表層での地球化学的挙動が似ており、また風化での移動が少ない元素であるため、Nd 同位体は Sr 同位体に比べて風化の影響をあまり受けず、岩石・鉱物を形成したマグマの情報や堆積物の供給源の情報をより良く保持していると考えられる。最近では ICP-MS による極微量定量分析が可能となり、水試料中の REE 濃度や風化による岩石・鉱物中の REE 濃度変化をより精密に測定できるようになったため、今後水環境や生態系への REE 濃度パターンと共に Nd 同位体の適用も進むと思われる。

土壌環境の Sr 同位体研究例

土壌の交換性成分や土壌水、さらに河川水などの地表水中の Sr および Ca の起源は、その流域に分布する土壌・岩石に由来する。注意しなければならないのは、その土壌・岩石の鉱物組成および、それぞれの鉱物の溶解度や風化への抵抗性を考慮することである。流域に石灰岩があれば、炭酸塩鉱物の溶解由来の Sr-Ca が考えられるが、多くの火成岩地域の場合、最も風化しやすく Sr-Ca を供給すると考えられるのは Ca 斜長石の風化である。第4図のように

Sr-Ca に富む斜長石・角閃石、Rb-K に富む雲母・カリ長石の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は大きく異なってくる。Blum and Erel (1995)、Bullen et al., (1997)は、北米の年代の違う花崗岩のモレーン堆積物や氷河のアウトウォッシュ上に発達した土壤の交換性 Sr の起源が、土壤母材の年代や生成過程の違いによって異なることを示している。

一方で、ハワイのような玄武岩を母材に持つ土壤であれば、Rb-K に富む鉱物はほとんど含まれず、また形成年代も若いために、全岩および構成鉱物間の Sr 同位体比の違いはほとんどない。Kennedy et al., (1998)、Stewart et al.(2001)ではこれを利用して、ホットスポットで形成された様々な形成年代の玄武岩溶岩（島毎に 410 万年から 300 年まえ）を母材とした土壤の交換性 Sr の同位体組成から、古い土壤および降水量の多い低地の土壤ほど、土壤交換性 Sr に母材風化由来以外の大気起源物質（海水およびアジア大陸からの広域風送塵）の寄与が大きくなることを明らかにしている。日本もハワイ同様、変動帯の火成活動に起因する玄武岩・安山岩地質が広く分布する。長野県川上村の筑波大学川上演習林の黒ぼく土は、八ヶ岳地域飯盛山安山岩（5 Ma）を母材としており、70 m の斜面において土壤 A 層の土壤水の Sr 同位体比（0.7048 ~ 0.7069）は斜面下部では安山岩風化起源（0.704）の寄与が大きいが、斜面上部になるにしたがって大気起源（降水：0.7079）の寄与が大きくなるのが Nakano et al., (2001)によ



第5図 川上演習林の土壤水、植物（ミズナラ、ミヤコザサ）と土壤の Sr 同位体比の斜面変化 (Nakano et al 2001)

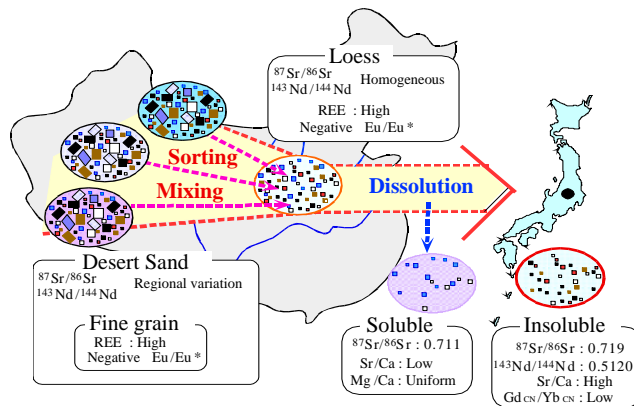
て明らかになっている（第5図）。

広域風送塵の Sr-Nd 同位体研究例

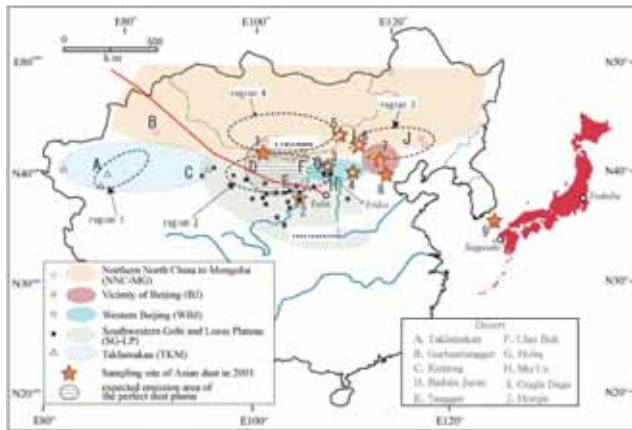
Kennedy et al.(1998)、Stewart et al.(2001)らの研究でハワイでも影響が示唆されたアジア大陸内陸部の乾燥地域を供給源とする広域風送塵は、日本でも春先に飛来する黄砂現象として認められるように、日本の大気・陸域環境に影響をもたらしていると考えられる。過去の堆積物中の広域風送塵の存在は、古気候・古環境研究解析にも役立つとして、石英の酸素同位体組成や ESR 分析などが多くなされている。

Yokoo et al., (2001)(2004)は、広域風送塵の供給源である中国表層土の Sr-Nd 同位体組成や元素組成を調べ、中国黄土（loess）の酸可溶性鉱物（主に炭酸塩鉱物）の Sr/Ca 比、Mg/Ca 比、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は降水中に寄与する広域風送塵の指標に、一方難溶性鉱物（ケイ酸塩鉱物）の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比、 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比、REE 組成は日本の陸域堆積物や土壤および海底堆積物に流入する広域風送塵の指標となることを示した（第6図）。さらに、広域風送塵の供給源である。

日本の火山灰土壤への広域風送塵の寄与は、先ほどの長野県川上演習林の黒ぼく土中の細粒成分（ $2\mu\text{m}$ 以下）においては、Sr-Nd 同位体組成と端成分の基盤安山岩および中国表層土の Sr-Nd 同位体組



第6図 北西太平洋地域の大気陸域環境への広域風送塵の影響の指標となる中国表層土の地球化学的特徴 (Yokoo et al., 2001:2004 をまとめたもの)



第7図 中国黄土・砂漠土のSr-Nd同位体組成
(Nakano et al., 2004:2005)

成と Sr-Nd 濃度から混合曲線を求めることで、約 20%と見積もることができた (Yokoo 2000)。また、日本には第四紀の火山灰を母材とする黒ぼく土が広く分布するが、アロフェンと腐植を主体とするアロフェン黒ぼく土と 2:1 型層状粘土鉱物と腐植を主体とする非アロフェン黒ぼく土に分類される。構成する粘土鉱物の酸的性格の違いを反映して、非アロフェン黒ぼく土では Al 過剰障害が起こりやすく、農業活動において問題となる。非アロフェン黒ぼく土の成因については過去の研究において、気候条件、土壌酸性度、テフラの岩質や堆積状況、腐植の集積および風送塵の付加があげられている (Saigusa and Matsuyama.1998)。Sr-Nd 同位体は運搬、堆積、風化過程で変化しないので、起源物質の違いを特定するのに有効であるため、アロフェン黒ぼく土および非アロフェン黒ぼく土の起源物質の違いを Sr-Nd 同位体によって明らかできると期待される。

なお、Sr-Nd 同位体を用いた放射性年代決定法の原理や地球表層物質へのトレーサーとしての応用の詳細については、以下の参考文献を参照して頂きたい。

引用文献

Bullen,T.D., A.F. White,A.E. Blum, J.W.Harden and M.S. Schulz (1997):Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium.

II.Mineralogic and isotopic constraints on the behavior of Sr,Geochimica et Cosmochimica Acta,**61**,pp.291-306.

Blum,J.D., and Y. Erel (1995) : A silicate weathering mechanism linking increase in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with global glaciation. Nature.**373**,pp.415-418.

Capo,R.C., B.W. Stewart and O.A.Chadwick (1998) : Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods, Geoderma,**82**,pp.197-225.

Dickin,A.P.(1995) : Radiogenic isotope geology, Cambridge University Press,490pp.

Faure,G (1986) : Principles of isotope geology (2nd ed.),John Wiley & Sons,Inc., 589pp.

Faure,G and T.M. Mensing (2005) : Isotopes: Principles and applications (3rd ed.), John Wiley & Sons,Inc., 896pp.

兼岡一郎 (1998) :年代測定概論, 東京大学出版会, 315pp.

Kendall, C.and J.J. McDonnell (1998): Isotope tracers in catchment hydrology, Elsevier, 839pp.

Kennedy,M.J., O.A. Chadwick, P.M. Vitousek, L.A.Derry and D.M. Hendricks (1998) : Changing sources of base cations during ecosystem development, Hawaiian Islands, Geology,**26**, pp. 1015-1018.

松尾禎士 (1989) :地球化学, 講談社サイエンティフィック, 266pp.

中野孝教 (1996) :地球表層圏の物質循環と安定同位体 : 地球環境科学概説 (新藤静夫・大原隆編), 朝倉書店.

Nakano, T.,Y. Yokoo and M. Yamanaka (2001) : Strontium isotope constraint on the provenance of basic cations in soil water and stream water in the Kawakami volcanic watershed, central Japan, Hydrological Processes, **15**, pp. 1859-1875.

- Nakano, T., Y. Yokoo, M. and H. Kobayashi (2004) : Regional Sr-Nd isotopic ratios of soil minerals in northern China as Asian dust fingerprints, *Atmospheric Environment*, **38**, pp. 3061-3067.
- Saigusa, M. and N. Matsuyama (1998) : Distribution of allophanic Andosols and non-allophanic Andosols in Japan, *Tohoku Journal of Agricultural Research*, **48**, pp. 75-83.
- Nakano, T., M. Nishilawa, I. Mori. K. Shin, T. Hosono and Y. Yokoo (2005) : Source and evolution of the "perfect Asian dust storm" in early April 2001: Implications of the Sr-Nd isotope ratios, *Atmospheric Environment*, **39**, pp. 5568-5575.
- 資源地質学会 (2003) : 資源環境地質学—地球史と環境汚染を読む—, 492pp.
- Stewart, B.W., Capo, R.C., and O.A. Chadwick (1998) : Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling, *Geoderma*, **82**, pp. 173-195.
- Stewart, B.W., Capo. R.C., and O.A. Chadwick (2001) : Effects of rainfall on weathering rate, base cation provenance, and Sr isotope composition of Hawaiian soils, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, pp. 1087-1099.
- Yokoo, Y. (2000): Geochemical study of desert sand and loess in China: Implications for the provenance and formation of Japanese soil, Ph.D. Thesis, University of Tsukuba 154pp..
- Yokoo, Y., T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan (2001): The importance of Sr isotopic compositions as an indicator of acid-soluble minerals in arid soils in China, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, pp. 763-768.
- Yokoo, Y., T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan (2004): Mineralogical variation of Sr-Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific, *Chemical Geology*, **204**, pp. 45-62.