

ネオジウム同位体比による新たな産地同定手法 —地球化学分野における化学トレーサーの異分野への展開—

田 副 博 文*

1. はじめに

本稿ではネオジウム同位体比によるトレーサー研究に関して、分析方法の進展や他分野への応用について紹介する。分析方法については発表済みの情報に加え、実用上の注意点等も記しており、かなり細かい説明となっていることをご容赦いただきたい。後半には、近年進めている水産分野と考古学分野への展開について進捗を紹介する。

希土類元素のひとつであるネオジウム (Nd) には7種の同位体、¹⁴²Nd, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁵Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁸Nd, ¹⁵⁰Nd が天然に存在する (図1)。このうち、¹⁴³Nd は同族元素であるサマリウム-147 (¹⁴⁷Sm) のα壊変によって生成する放射壊変起源同位体である。地球化学分野では、この¹⁴³Ndと¹⁴⁴Ndの原子数比 (¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd) を用いることで岩石の分化年代や海洋底に生成する鉄マンガン団塊から古環境における深層水循環の復元に利用してきた。親核種である¹⁴⁷Smの半減期は1060億年と非常に長いため¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd同位体比の変化は僅かであるが、20-100 ppm (0.002%-0.01% in 2 SE) の

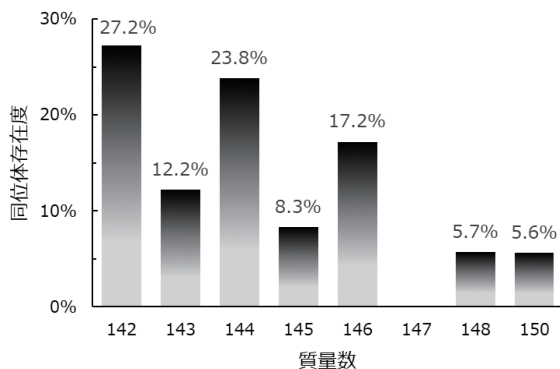


図1. ネオジウムの同位体存在度

高精度同位体比分析が必要とされ、同位体比の表記はコンドライト隕石から見積もられた地球のケイ酸塩部分の平均組成 (BSE) との偏差を1万倍したイプシロン値 (ϵ_{Nd} と表記) が用いられる。地殻の形成過程においてNdはSmに比べ固相へ移動しやすいため、大陸地殻のNd/Sm比はマントルよりも高く、上部地殻を構成する大陸地殻では-10付近と低い値をもつ。逆に中央海嶺玄武岩 (MORB) 約+11程度、海洋島玄武岩 (OIB) や島弧玄武岩では高い値を示す。海洋におけるNd同位体比の分布は海盆スケールでの周辺土壌の同位体比が反映され、海域や水深によって固有の値を示す (図2)。年代の古い大陸地殻の影響の強い北大西洋では-14~-13と低い値を示すが (Piepgras and Wasserburg, 1980, 1987; Stordal and Wasserburg, 1986)、インド洋や南極海では

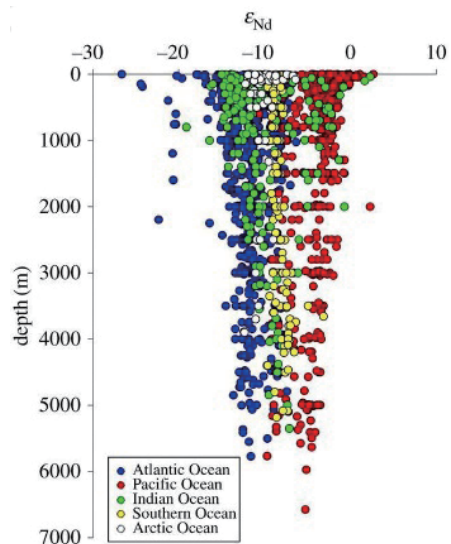


図2. 海水中のネオジウム同位体比の分布 (van der Fliert et al. 2016)

*弘前大学被ばく医療総合研究所教授

-9~-8 (Piepgras and Wasserburg, 1982; Stichel et al., 2012), 島弧火山群に囲われている太平洋では -6~-0 (Piepgras and Wasserburg, 1980, 1987) を示す。

こうした海域による特異性を決定づけるもう一つの要因が海水中での安定性であり、平均滞留時間として示される。Nd の海洋における平均滞留時間は 360 年から 700 年 (Arsouze et al. 2009, Repmfer et al. 2011, Tachikawa et al. 2003) とされ、海洋の混合時間 (~1000 年, Broecker and Peng, 1982; Matsumoto, 2007) よりも短く、Nd は水塊とともに海盆間を移動する間に少しずつ更新される、そのため、Nd 同位体比は海盆スケールでの固有値を持ち、水塊を識別するために最適な化学トレーサーとなる。海洋における平均滞留時間が長い例として、 $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ 同位体比も Rb-Sr 放射壊変系列から生じる同位体比変動により地域特異性を持つが、海洋中では非常に長い平均滞留時間を示すため、均一化され、化学トレーサーとして用いることは難しい。

海洋分野における Nd 同位体比の利用は古環境分野を中心に進められてきた。海洋堆積物上に生成するマンガン団塊、鉄マンガンクラストやマイクロノジュールなどを利用して、深層水循環の復元が試みられてきた。深層水形成の盛衰や大陸移動や海水準の変化に伴う海峡部の開閉などに関する有益な情報を提供する (例えば, Reynolds et al. 1999, Rutberg et al., 2000)。

現代の海水に関する Nd 同位体比のデータは、2000 年台前半まで非常に限られていた。しかし、Lacan ら (2005) は既存のデータをコンパイルした論文を発表し、さらに Arsouze ら (2009) によるシミュレーションにより海洋での分布が予測されるようになった。また、この研究の中で、海洋への供給プロセスとして河川以外の供給源の重要性や、縁辺海での堆積物と海水の相互作用によって発生する「Boundary exchange」の重要性についても指摘されてきた。2000 年代後半から実施された国際 GEOTRACES 計画では、Nd 同

位体比が鉄などの遷移金属元素と同様に分析必須項目およびキーパラメーターとして設定された。2007 年に大西洋で実施された相互検定プログラムでは、参加研究室の報告値は測定装置の再現性の範囲内で一致しており (van der Flierdt et al., 2012), キーパラメーターの中で最も優れた結果が得られた。これは、Nd が汚染の影響を受けにくく、同位体比分析時に標準物質を用いた装置バイアスの補正が行われることが理由として挙げられる。同位体比分析装置としては、表面電離型質量分析計 (TIMS) に加え、多重検出器型質量分析計 (MC-ICP-MS) が用いられる。TIMS はイオン化効率が高く、安定したイオンビームにより高精度な Nd 同位体比の取得が可能だが、化学分離やフィラメントへの試料塗布など高度な技術が求められる。一方、MC-ICP-MS は試料調製が簡便で同重体干渉の補正が可能であり、短時間での分析が可能などの利点により普及が進んできた。

2. キレート固相抽出樹脂を用いたネオジウム同位体比分析

高精度の Nd 同位体比分析を行うためには、化学分離操作が不可欠であり、Nd の濃縮、イオン化を阻害する主要元素の除去、そして同重体干渉を引き起こす Sm の除去が必要となる。海水の Nd 同位体比分析比の分析前処理は、①海水からの前濃縮、② Nd を含む希土類元素の精製、③妨害となる Sm の除去の 3 段階で構成される。鉱物試料中の Nd は比較的高濃度であるため、少量の試料で分析可能であるが、外洋海水を対象とする場合、Nd 濃度は 0.4 ppt から 3 ppt の範囲である (Alibo and Nozaki, 1999)。分析に必要な Nd 量は要求される分析精度や装置条件によって異なるが、通常 10 ng 程度であるため、3 L から 20 L の海水試料から効率よく Nd を回収する技術が必要となる。

前濃縮には、水酸化鉄共沈法 (Piepgras and Wassergurg, 1980, Amakawa et al., 2004, 図 3) や、キレート樹脂固相抽出法 (Shabani et al.

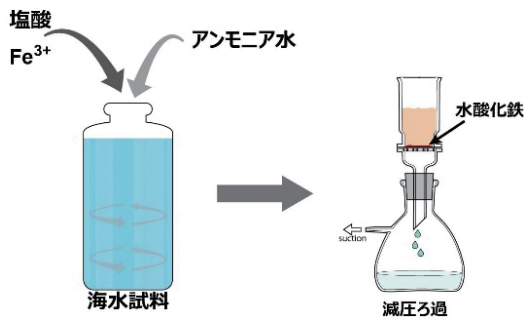


図3. 水酸化鉄共沈および減圧ろ過によるネオジムの前濃縮

1992, Persson et al. 2011) が用いられてきた。一般的には、水酸化鉄共沈法が用いられており、他の同位体トレーサー（例えば、宇宙線生成核種であるベリリウム (^7Be , ^{10}Be) など) も同時に前濃縮することができる。この方法は設備が限られる研究船上でも比較的簡単に実施することができるため、減容した試料を陸上研究室へ持ち帰り、化学分離によって目的元素ごとに分別・精製を行う。非常に効率よく、多検体の処理できる一方で、添加した Fe 残留する塩類の分離には多段階の化学分離が必要となるデメリットも併せ持っている。Nobias キレート PA-1(日立ハイテクノロジーズ) を用いた固相抽出法では、3-10 L の海水を 10 mL/min の流速でカラムへと流し、80-90% の回収率が得られる (Persson et al. 2011)。Pérez-Tribouillier ら (2019) は、Th 同位体も同時に前濃縮ができる方法として報告している。

2005 年から Eichrom 社から DGA Resin と呼ばれる比較的新しいキレート固相抽出剤が販売されるようになり、地球化学分野でも注目されるようになっていった。この固相抽出剤は DGA キレート (N,N,N',N'-テトライソブチルジグリコールアミド) で修飾したアクリルエステル樹脂でできている。この固相抽出樹脂を Nd 分離に適用することの利点として以下の3つが挙げられる。
 ①高濃度の塩酸あるいは硝酸溶液を溶媒とする条件下で Nd を非常に強く吸着する (Pourmand and Dauphas, 2010) ②硝酸条件下では Fe が妨害とならない ③低濃度の酸で溶離することができ、他の分離と組み合わせることが可能である。

筆者らの研究グループではこの固相抽出剤をイットリウム (Y) の分離に適用することで放射性 Y (^{90}Y) の迅速分離法を開発した (Tazoe et al. 2016, 田副 2018)。Y と Nd はその化学的性質が類似することから、Nd 分離への DGA Resin の適用が可能であると考えた。DGA Resin カラムは、内径 9.5 mm、高さ 14 mm のカートリッジ型カラムに 1 mL の DGA Resin (粒径 50-100 μm) が充填されている。DGA Resin は疎水性が高いため自然流下では流速が遅い。そこでバキュームボックスと呼ばれる減圧マニフォールドに接続して使用することが一般的である (図4)。図3に示した概略図では、固相抽出カラム内への空気の混入を防止するため、試料導入用リザーバーと試薬導入ラインを切替式に変更し、通液する試薬は PTFE チューブと切替バルブで接続されている。固相抽出カラムへの通水速度は 1~2 mL/min に調整して用いる。これは自然流下に比べ非常に早く、固相抽出操作は約3時間で完了する。しかし、各樹脂の充填状態によって最大3倍程度の流速差が生じる点には注意が必要である。

3 L の海水に少量の Fe (3 mg) を加えて水酸化鉄粒子を生成し、90 mm ϕ のメンブレンフィルターで Nd を含む水酸化鉄沈殿を回収した (図3)。その後、水酸化鉄沈殿は 8 M 硝酸溶液に溶解した。この時、DGA Resin を用いる最大の利点が発揮

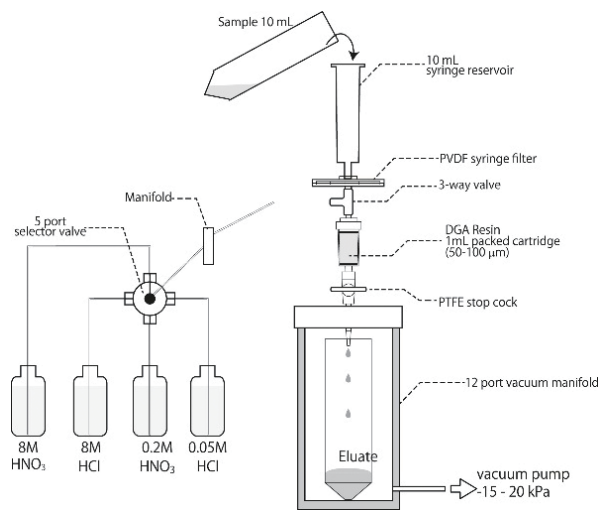


図4. DGA Resin 固相抽出に用いた減圧マニフォールドシステムの概略図

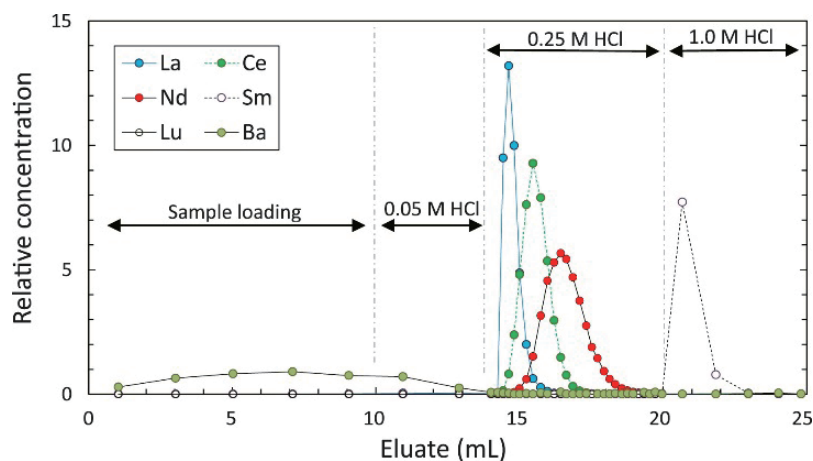


図5. Ln Resin 固相抽出におけるクロマトグラム

される。イオン交換樹脂や従来のキレート固相抽出樹脂では大量の Fe を含む試料では Nd の吸着が阻害される。しかし、DGA Resin を用いることで、硝酸条件下で Fe の吸着が弱い ($K_d < 100$) ため、Nd 分離の妨害とならず、Nd は非常に強く ($K_d > 10^4$) 吸着される (Pourmand and Dauphas, 2010)。このことは水試料の前濃縮に水酸化鉄共沈を用いることと極めて相性が良い。また、鉱物や土壌試料など Fe を多く含む試料に対しても直接分離が可能となることを意味している。

海水の主要成分、Fe やウラン (U) を各種酸試薬によって除去した後、最終的に精製した希土類元素が 0.05 M 塩酸で溶離される。

サマリウム同位体のひとつである ^{144}Sm は ^{144}Nd と同重体干渉を引き起こす。化学分離の最終段階として Ln Resin による Sm の除去を行う。Ln Resin はりん酸ジ (2-エチルヘキシル) を含むキレート固相抽出樹脂であり、希土類元素やアクチニドおよび Fe に吸着的の性質を示す。酸濃度を適切に選ぶことで、軽希土類→中希土類→重希土類の順にカラムから溶離されるため希土類元素間の相互分離に用いられる (Pin and Zalduegui, 1997)。極少量の 0.25 M 塩酸溶液に溶解した分析試料をカラムに導入し、0.25 M 塩酸で展開することで Sm をカラム内に保持したまま、Nd を回収することができる。この導入液の調製のため、試料溶液を蒸発乾固し、希塩酸に再溶解することが一般的である。しかし、DGA Resin によって得られ

た希土類元素フラクションを用いる場合、蒸発乾固の操作は不要となる。カラム導入試料は 10 mL と液量が多いものの 0.05 M 塩酸溶液であるため、Nd はカラム上端に効率よく補足される (図5)。そして、0.25 M 塩酸で展開することで、従来の Ln Resin と同様に Sm との分離が達成される。DGA Resin の3つ目の利点として挙げた低濃度の酸による溶離が、Ln Resin のための試料調製の容易さに貢献している。

キレート固相抽出樹脂を使用する際の注意を払うべき点についても述べておきたい。固相に保持されているキレート剤は脱離し、溶離された試料溶液中に混入する可能性がある。この影響により高精度の同位体比分析を行う際に同位体比がシフトすることが指摘されている。製造元の Eichrom 社のホームページにおいてもテクネシウム-99 の分離に TEVA Resin を用いたのち、液体シンチレーションカウンタで測定をすると化学クエンチングを起こすことが記載されている。また、筆者らの研究グループでは TRU Resin と Ln Resin を組み合わせて使用した際に Nd や Sm の一部が Ln Resin に補足されずに流下する現象や、溶離液を ICP 質量分析法で定量した際に過小評価となることが確認されている。これらのキレート剤は耐酸性も高く、濃硝酸とともに加熱した場合も難分解性である。

この有機物除去のために疎水性相互作用を持つ Pre-filter Resin (Eichrom 社) を充填したカラム

を通過させることが提案されている。この素材はキレート固相抽出樹脂を製造する際の基材として用いられるもので、脱離したキレート剤を再度補足する能力を有している。そこで Tazoe et al. (2021) では、DGA Resin と Ln Resin それぞれの流出液に対して Pre-filter Resin を充填したカラムを用いた有機物除去処理を施している。図 6 に示すように 0.6 mL の Ln Resin (粒径 100–150 μm) を充填したカラム (内径 4 mm, 高さ 48 mm) とともに、2 mL および 1 mL の Pre-filter Resin (粒径 100–150 μm) を充填したカラムを用意する。2 mL のカラム (PF-1) は DGA Resin から流出した有機物を除去し、1 mL のカラム (PF-2) は Ln Resin から流出した有機物を除去する役割を持つ。

希土類元素フラクションは Ln Resin の上部に配置した PF-1 カラムに導入する。試料導入及び洗浄工程で希土類元素は定量的に Ln Resin に保持されている。その後、0.25 M 塩酸で Nd を溶出する。この時、Sm もわずかずつ溶出し、流出液中の濃度が徐々に増加するが、その量は Ln Resin 前の 0.02% 程度であり、同体重干渉の影響は無視することができる。Nd と共存する Ce, Pr は Nd 同位体比分析に対しては妨害とならない。Nd 溶離時には Ln Resin カラムの下に配置した PF-2 カラムによって流出液の有機物除去を行う。

Nd フラクションは Nd 回収量決定用に一部を分取し、残りの全量をテフロン容器中で加熱乾固する。試料中には PF-2 カラム由来の易分解性の

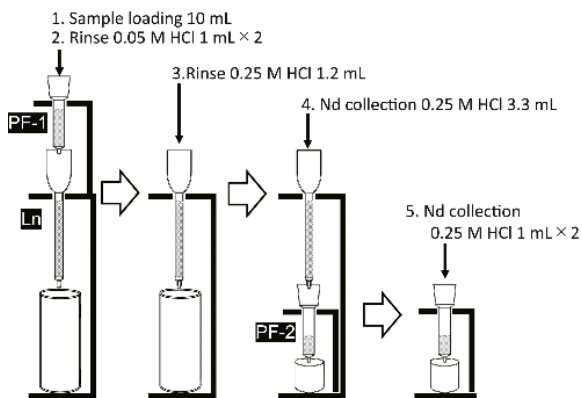


図 6. Ln Resin 固相抽出における操作手順

有機物が残留しているが、少量の濃硝酸を添加し、蒸発乾固を行うことで除去することができる。

Tazoe et al. (2021) では、西部北太平洋亜寒帯域 (St. K2: N47° 00'N, 160° 00'E, 水深 5269 m) の海水試料 3 L を用い、開発した分析法の評価を行った。Nd 同位体比分析には海洋研究開発機構に設置された Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific) を用いた。本装置は脱溶媒ネブライザーシステム Aridus II (CETAC) を備えており、20 ppb Nd 溶液を測定した場合の外部精度は 30 ppm (2sigma) であった。

測定法の妥当性評価のために、従来法との比較を行った。10 L の海水を水酸化鉄共沈による前濃縮、陽イオン交換および TRU Resin による希土類元素の精製、Ln Resin による Sm との分離を行い、東京大学大気海洋研究所の表面電離型質量分析計 Finnigan MAT262 (Thermo Fisher Scientific) で分析した。この分析法は GEOTRACES 計画の初期に実施された相互検定試験において他の分析機関と一致する結果が得られることが確認されている (van de Flierdt et al., 2012)。新規分析法および従来法による結果を比較したところ、測定誤差の範囲内で一致した。また、試料前処理時間を 1 週間から 2 日に短縮、操作ブランクを 50 pg から 2 pg 以下まで減少させた。これは主に蒸発乾固のプロセスや酸試薬の使用を削減したことが寄与している。水酸化鉄共沈法に用いる Fe 試薬中の Nd ブランクの寄与が指摘されている (Pahnke et al. 2012) が、これらの実験で用いた Fe は事前にジイソプロピルエーテルによる溶媒抽出法 (Dodson et al. 1936) を用いて精製しており、その寄与 (< 1 pg) は無視することができる。ブランクについてはクリーン環境の整備や高純度試薬の使用によっても改善することが可能である。より簡便な方法として、様々な応用研究への展開に貢献するものと期待される。

開発した Nd 分離方法は普及が進んできた MC-ICP-MS を想定しているが、TIMS での同位体比

分析も可能である。表面電離型質量分析は安定したイオンビームを長時間形成することが可能であり、現在でも最も高精度の分析値を提供する。また、トータルエバポレーション法を用いることでより少量の試料でも分析が可能であり、2 ng の Nd から高精度の同位体比データ (42 ppm) が報告されている (Wakaki et al. 2018)。後述の水産物や海産貝類の産地同定に用いるためには高感度が必要となる可能性が高く、化学分離と質量分析技術の両面での進展が求められる。

3. 水産物の産地同定への応用

近年、食品の原産国・産地や生産者を表示することが義務付けられるようになってきている。日本農林規格等に関する法律 (JAS 法) では、令和 4 年度から全ての加工食品を対象として原料原産地表示が義務化された。国内生産者も産地の優位性をアピールすることで商品としてブランド力を強化してきた。だれもが知る食品ブランドとして、大間 (青森) のマグロ、魚沼産 (新潟) のコシヒカリなどが思い浮かぶだろう。しかし、これを逆手に取るように産地表示を偽った食品が市場に流通するケースが後を絶たず、培ってきたブランド力が損うリスクを伴っている。

アサリの日本国内での漁獲量は減少し、安価な外国産が増加している。例えば 2022 年の国内産平均価格は 400~500 円 /kg であったのに対し、中国産は約 200 円 /kg であり、大きな差がある。以前より中国で養殖により生育したアサリが日本国内で一定期間畜養された後、日本産として販売されていることは問題として提起されていた。本来、この畜養は出荷調整や砂抜きのため実施されるものであるが、輸入元での育成期間を短く改ざんする等、日本産として表示するため偽装が行われていた。さらに全く畜養されていないアサリまでも国産アサリとして大量に流通していた実態が報道された。これを受けて、産地偽装の温床となっていた産地表示のルールが 2011 年以降に厳格化され、生育期間が最も長い (1 年半以上) 地

域を生産地として表示することが義務付けられた。

ブランド力の保護・食の安全の確保のため、生産、加工、流通 (仲卸・小売)、消費の各段階における移動を一貫して記録しながら商品の移動履歴を把握する食品のトレーサビリティに関する技術および制度の整備が進められている。現在のトレーサビリティ手法の主流は ICT 技術を使った電子的な追跡手法であり「漁獲証明とセットかつ偽装表示が無ければ」どの流通段階においても由来となる産地を特定可能となる。しかし現状は、一部の養殖水産物について生産者の情報が開示されている程度であり、多くの水産物についてトレーサビリティ手法が確立されているとは言えない。水産物流通の特徴として、天然漁獲物が大きな割合を占めること、卸売市場経由での取引が多い、加工品が多い、などの障壁があり、トレーサビリティに多くの手間とコストが必要となることが、導入が進まない要因の一つである。

DNA・微量元素・同位体分析による産地判別もこれらに類する技術として用いられてきた。熊本県産アサリの調査では、農林水産消費安全技術センター (FAMIC) によって構築された DNA データベースによって産地同定検査が行われた。しかし、このデータベースは公開されておらず、熊本県水産試験場にのみ共有され検査に対応の対応にあたった。軽元素同位体や微量元素組成を用いた判別法は、主要な産地を網羅するデータベースを構築し、未知試料が該当する組成を統計的に判別するという手法である。ただし、データベースに含まれない地域への誤判別が避けられないという問題がある。

Nd 同位体比は放射壊変起源の同位体の多寡によって変化し、環境で起きる様々な化学過程に対して保存的に振る舞う。その効果の一つとして、生物への取り込みや食物連鎖によって同位体比が変化しないことが特徴である。貝類が生息する沿岸部の Nd 同位体比は、後背地の大陸地殻が形成された年代を反映し、地質図と関連して全球規模で不均質な分布を持つことは先述のとおりである。

岩石の風化で生成される土壌などの懸濁粒子は河川を通じて沿岸に輸送される。懸濁粒子が沿岸に到達すると、ネオジウムが海水に溶出し、周辺に生息する貝類の貝殻に取り込まれる。したがって、貝殻 Nd 同位体比は生息域の後背地を構成する大陸地殻が形成された年代を反映し、産地ごとに特有の値を持つと予想される。

これを検証するため、Zhao et al. (2019) と Tanaka et al. (2022) は中国産および国内産の貝殻の Nd 同位体比を分析し、Nd 同位体比は産地ごとに特有の値を持つことを明らかにした。Zhao et al. (2019) は中国の 5 地点と国内の 19 地点で採取したイガイ (*Mytilus* sp.) の貝殻中 Nd 同位体比から、中国産の方が国内産よりも低い値を持つことを明らかにし、Nd 同位体比を産地判別の指標として利用できることを証明した。続いて Tanaka et al. (2022) は中国の 4 地点と国内の 12 地点で採取したアサリ貝殻の Nd 同位体比も同様の傾向を持つことを明らかにした (図 7)。

中国大陸北東部には太古代 (約 40 億年前～約 25 億年前) や原生代 (約 25 億年前～約 5 億 4,100 万年前) に形成された古い地殻が見られる。一方、日本列島は、新生代 (約 6,600 万年前～現在) や中生代 (約 2 億 5,000 万年前～約 6,600 万年前) に形成された比較的新しい地殻が大部分を占める。このように中国大陸には日本列島より古い地殻が分布することをふまえると、中国沿岸で採取された貝殻より国内産の試料の Nd 同位体比が高い値

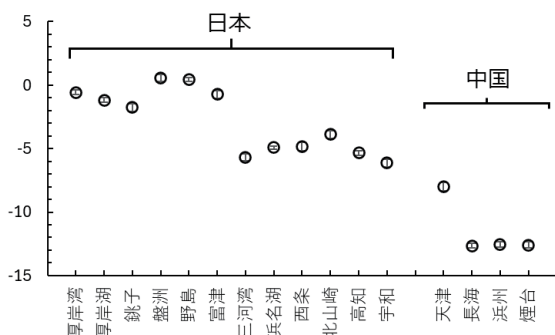


図 7. 採取地域によるアサリのネオジウム同位体比の違い
Tanaka et al. (2022) より改編

を示した結果は、貝殻の Nd 同位体比は生息域後背地の地質年代を主に反映するという予想と合致する。したがって、後背地の地質年代が異なっていれば、その沿岸域に生息する貝類の貝殻は産地ごとに (地質年代ごとに) 特有の Nd 同位体比を持つといえる。

これらの研究では同一の産地から採取した複数の貝殻を分析し、貝殻の大きさが異なっても Nd 同位体比がほとんど一致することを報告した。この結果は、貝殻の Nd 同位体比は代謝や貝個体の年齢の影響を受けないことを裏付けており、単一の個体を分析すれば、その個体の産地を判別できるという優れた利点の根拠となる。Tanaka et al. (2022) では、本州の東側 (北海道, 関東) と西側 (東海地方, 四国) でも貝殻の Nd 同位体比が異なることを明らかにした。さらにブラインド試験として、スーパーマーケットで購入したアサリを分析試料として Nd 同位体比を分析したところ福岡産として産地表示されたアサリからは日本の範囲 ($-6.8 < \epsilon_{Nd} < +0.25$) とが観察されたが、熊本産として産地表示された商品は中国産 ($-12.38 < \epsilon_{Nd} < -8.96$) と同様に低い Nd 同位体比を示す結果となった。

4. 考古学分野への応用

貝殻の形、色、模様は種あるいは個体ごとに異なり、外観は多様性に富み、先史時代から貝殻は実用品や装飾品の素材として利用されてきた。貝殻製の装飾品は、集団内での役職や所属といった情報を表す役割も持っていた可能性があり、現代的行動の起源としても議論の対象となっている。紀元前 3 千年紀後半の中国では、竜山 (山東省)、陶寺 (山西省)、石峁 (陝西省)、齐家 (甘肅省)、後石家河 (湖北省) など各地に地方文明が林立していた。この時期の遺跡から出土する玉器、トルコ石、ワニ革太鼓、漆器、象牙、水銀朱などとともに海産性の貝類であるタカラガイが発見される (図 8)。タカラガイは巻貝で、貝殻は丸みをおび表面はなめらかで光沢を持つ。インド洋や太平洋

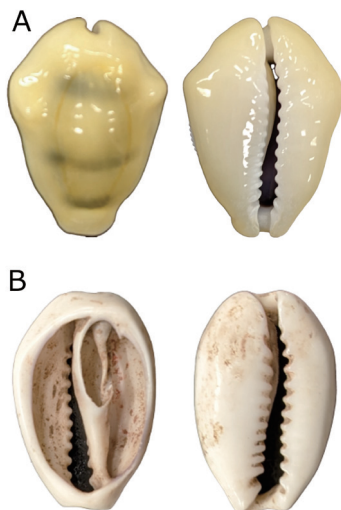


図8. キイロダカラ (*Monetaria moneta*)
 A 現生試料 (奄美諸島喜界島)
 B 考古試料 (陝西省榆林市 (石峁遺跡))

の熱帯域に分布するキイロダカラ (*Monetaria moneta*) とハナビラダカラ (*M. annulus*) は、アフリカ、中国、インドで貨幣としても利用されていた。これらの器物はエリート層の権威の象徴物=威信財として、中国文明形成前夜の文化的・社会的状況の特徴づけるものであるが、中国各地でほぼ同時に出現するため、本来の起源地がどこであり、拡散の方向がどちら向きなのかが分かりづらいという大きな問題がある。

タカラガイおよびその加工品が海岸から離れた内陸部の遺跡から出土することは、希少品として長距離交易が行われていたと考えられる。タカラガイの原産地が八重山諸島を中心とする西部北太平洋 (高 ϵ_{Nd} 値) であるのか、アラビア海などのインド周辺海域 (低 ϵ_{Nd} 値) であるのかによって貝殻に保持された Nd 同位体比は大きく異なると期待される。タカラガイの産地判別を通して、その交易経路を解明し、各地方文明が中国文明形成に果たした役割が解明されると期待される。

ネオジウム同位体比を考古遺物に応用する際に想定される注意点について記述する。1つ目は、遺跡から産出する貝類が生息地の沿岸海水の Nd 同位体比を保持しているかである。現在、ムラサキガイとアサリについては地域特異性を有することが確認されているが、貝類の食性などの生態

によっては、海水と一致しない可能性も考えられる。他の種へと展開するためには、現存種であれば現生試料と生息地の海水を分析することで検証する必要がある。タカラガイの生態として、外套膜によって殻を覆い、付着生物から守っているため殻表面の光沢が保たれている (図8)。こうしたことから生時の殻表面への異物の吸着や混入が抑制されていると期待できる。

2つ目の課題は、続成作用による初生的なネオジウム同位体比の改変である。炭酸カルシウムで構成されるタカラガイ殻の Nd 濃度は 1-20 ppb 程度であった。これに対して土壌中濃度は 5-50 ppm 程度であるので3桁の相違がある。そのため、遺物として埋没中に間隙水と接触する遺物表面の炭酸カルシウムは、溶解と再沈殿、酸化物の混入などの影響により、本来持っている初生的なネオジウム同位体比を保持していない可能性がある。そこで、貝殻遺物のネオジウム同位体比を正確に分析するためには、貝殻遺物の保存状態の評価と洗浄方法を検討する必要がある。

海洋化学分野でも堆積物中から浮遊性有孔虫の微化石を採取し、表層海水の Nd 同位体比を復元する試みがなされてきた。しかし、続成作用による変性や鉱物粒子の混入を取り除くことが大きな障害となっていた (Burton and Vance, 2000)。汚染源となる鉱物粒子や鉄マンガン酸化物などによる汚染を軽減するために酸化剤 (過酸化水素など) と還元剤 (塩酸ヒドロキシルアミン水溶液など) を使った化学的な洗浄が検討された (Robert

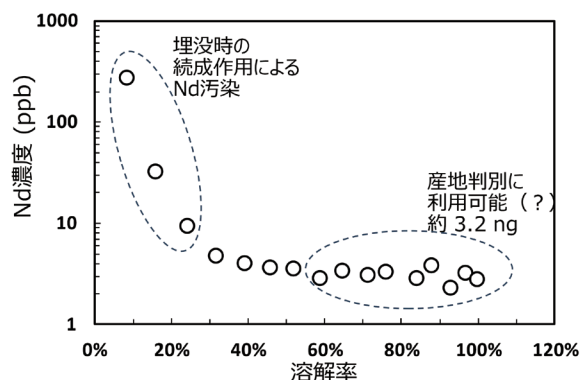


図9. 酢酸アンモニウム溶液を用いたタカラガイ貝殻試料の溶解実験による Nd 濃度の変化

et al. 2010).

中国陝西省の北部で発見された石炭遺跡で採取されたキイロダカラ試料には、表面には現生試料に対して100倍近い濃度のNdが存在しており、埋没中の汚染の影響が甚大であった(図9)。すでにこの最表層の画分についてはNd同位体比分析の結果は、中国内陸部の土壌と同等であった。一方で、酸化還元状態の指標となるセリウム異常や、上述の連続抽出法では有機物や酸化物相へのNdの混入は見られなかった。そこでpH4に調整した酢酸アンモニウム溶液で表層から徐々に溶解し、16段階に分画した。この条件では、鉱物粒子の溶解を防ぐことができる。それぞれの画分のNd濃度を定量すると、表面から40%に達するまでNd濃度が減少し、この内部側ではNd濃度が一定となった。

今後、各画分のNd同位体比からも汚染の影響について精査を行う予定である。また、表面汚染の除去に伴い、試料量が大幅に減少することは避けられない状況である。高スループットおよび低ブランクの化学分離法は開発済みであるが、質量分析技術については表面電離型質量分析計によるトータルエバポレーション法(TEN, Wakaki et al. 2018)の適用、イオン化効率の増大など1 ng以下での測定技術の進展も必要となってくる。Nd同位体比分析は地球化学分野で発展した分析技術であるが、新たな分野への開拓のためにさらなる進化が必要とされる。また、周辺の地質(地殻の形成年代)と貝殻ネオジウム同位体比の関係を正確に把握するために、これまで研究が行われた東アジア(中国と日本)以外にも様々な国と地域で、現生試料のネオジウム同位体比と周辺の地質の関係について基礎データを蓄積することも重要といえる。現代における貝殻ネオジウム同位体比と地形・地質の関係および過去の海岸線と周辺地形を把握できれば、ネオジウム同位体比を使って貝殻遺物の産地を正確に推定できると期待される。

参考文献

- 1) Alibo, D.S., and Nozaki, Y. (1999). Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3-4, 487-505. doi:10.1016/S0016-7037(98)00279-8
- 2) Arsouze, T., Lacan, F., and Jeandel, C. (2009). Neodymium isotopes in the Atlantic Ocean: A study of the processes controlling the distribution of Nd isotopes in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 18, 5306-5320. doi:10.1016/j.gca.2009.06.005
- 3) Broecker, W. S. and Peng, T.-H. (1982) *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University Palisades, New York.
- 4) Burton, K.W., and Vance, D. (2000). Glacial-interglacial variations in the marine osmium isotope record, *Earth Planet. Sci. Lett.* 176, 425-441. doi:10.1016/S0012-821X(00)00011-X
- 5) Dodson, R.W., Forney, G.J., and Swift, E.H. (1936). The extraction of ferric chloride from hydrochloric acid solutions by iso-propyl ether, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 2573-2577. doi:10.1021/ja01303a058
- 6) van de Flierdt, T., Griffiths, A. M., Lambelet, M., Little, S. H., Stichel, T., and Wilson, D. J. (2016). Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 374(2081), 20150293.
- 7) van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H. et al (2012). GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: Reproducibility of results for the international intercomparison, *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 234-251.

- doi:10.4319/lom.2012.10.234, <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0293>
- 8) Lacan, F., and Jeandel, C. (2005). Neodymium isotopes in seawater: a new approach for studying the ocean's circulation, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6, Q12003. doi:10.1029/2005GC001024
 - 9) Matsumoto, K. (2007) Radiocarbon-based circulation age of the world oceans. *J. Geophys. Res.: Oceans*, 112, C09004, <https://doi.org/10.1029/2007JC004095>
 - 10) Pahnke, K., van de Flierdt, T., Jones, K.M., Lambelet, M., Hemming, S.R., and Goldstein, S.L. (2012). GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 2: Systematic tests and baseline profiles, *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 252–267. doi:10.4319/lom.2012.10.252
 - 11) Pérez-Tribouillier H, Noble TL, Townsend AT, Bowie AR, Chasesa Z (2019) Pre-concentration of thorium and neodymium isotopes using Nobias chelating resin: method development and application to chromatographic separation. *Talanta* 202:600–609. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.086>
 - 12) Persson, P.-O., Andersson, P.S., Zhang, J., and Porcelli, D. (2011). Determination of Nd isotopes in water: A chemical separation technique for extracting Nd from seawater using a chelating resin, *Anal. Chem.* 83, 1, 185–192. doi:10.1021/ac102559k
 - 13) Piepgras, D.J., and Wasserburg, G.J. (1980). Neodymium isotopic ratios in seawater: A chemical separation method, *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 2, 183–192. doi:10.1016/0012-821X(80)90050-8
 - 14) Piepgras, D.J., and Wasserburg, G.J. (1982). Neodymium isotopic variations in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 57, 3, 238–254. doi:10.1016/0012-821X(82)90125-6
 - 15) Piepgras, D.J., and Wasserburg, G.J. (1987). Neodymium isotopic ratios in seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 86, 1–2, 1–6. doi:10.1016/0012-821X(87)90156-1
 - 16) Pin, C., and Zalduegui, J.S. (1997). Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks, *Anal. Chim. Acta* 339, 79–89. doi:10.1016/S0003-2670(96)00499-0
 - 17) Pourmand, A., and Dauphas, N. (2010). Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry, *Talanta* 81, 2, 536–542. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.008
 - 18) Repmfer, J., Stille, P., and L. B. D. (2011). Neodymium isotopic composition of seawater: Implications for the oceanic Nd cycle and a new seawater Nd reference standard, *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 22, 6825–6841. doi:10.1016/j.gca.2011.09.014
 - 19) Reynard, B., Lécuyer, C. and Grandjean, P. (1999) Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155, 233–241, [https://doi.org/10.1016/S00092541\(98\)00169-7](https://doi.org/10.1016/S00092541(98)00169-7).
 - 20) Roberts, N.L., Piotrowski, A.M., McManus, J.F., and Keigwin, L.D. (2010). Synchronous deglacial overturning and water mass source changes, *Science* 327, 75–78. doi:10.1126/science.1178068
 - 21) Robinson, S., Ivanovic, R., van de Flierdt, T., Blanchet, C. L., Tachikawa, K., Martin, E. E.,

- Cook, C. P., Williams, T., Gregoire, L., Plancherel, Y., Jeandel, C., and Arsouze, T. (2021) Global continental and marine detrital ϵ_{Nd} : An updated compilation for use in understanding marine Nd cycling, *Chem. Geol.*, 567, 120119, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120119>
- 22) Rutberg, R. L., Hemming, S. R. and Goldstein, S. L. (2000) Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature*, 405, 935–938, <https://doi.org/10.1038/35016049>.
- 23) Shabani, S.B., Akagi, T., and Masuda, A. (1992) Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 64 (7), 737–743, <https://doi.org/10.1021/ac00031a008>
- 24) Stichel, T., van de Fliedert, T., and Pahnke, K. (2012). The neodymium isotopic composition of seawater: A new approach to understanding ocean circulation and water mass formation, *Earth Planet. Sci. Lett.* 359–360, 197–208. doi:10.1016/j.epsl.2012.10.024
- 25) Stordal, F., and Wasserburg, G.J. (1986). Neodymium isotopic composition in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 5, 1081–1091. doi:10.1016/0016-7037(86)90333-1
- 26) Tachikawa, K., Jeandel, C., and Jullien, A. (2003). Neodymium isotopic composition of seawater: A new approach to the study of ocean circulation and mixing, *Earth Planet. Sci. Lett.* 215, 3–4, 425–439. doi:10.1016/S0012-821X(03)00416-1
- 27) Tanaka, K., Zhao, L., Tazoe, H., Iizuka, T., Murakami-Sugihara, N., Toyama, K., Yamamoto, T., Yorisue, T., and Shirai, K. (2021). Using neodymium isotope ratio in *Ruditapes philippinarum* shells for tracking the geographical origin, *Food Chem.* 340, 127914. doi:10.1016/j.foodchem.2020.127914
- 28) 田副博文 (2018). Oceanographic studies in the North Pacific and implications for climate variability, *Trans. Res. Inst. Oceanochem.* 31(2), 45–59. Available at: https://www.oceanochemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc_2018_31_45.pdf
- 29) Tazoe, H., Obata, H., Yamagata, T., Karube, Z., Nagai, H., and Yamada, M. (2016). Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA resin for seawater monitoring, *Talanta* 152, 219–227. doi:10.1016/j.talanta.2016.01.028
- 30) Tazoe, H., Amakawa, H., Suzuki, K., Nishioka, J., Hara, T., and Obata, H. (2021). Determination of Nd isotopic composition in seawater using newly developed solid phase extraction and MC-ICP-MS, *Talanta* 225, 122435. doi:10.1016/j.talanta.2021.122435
- 31) Wakaki, S., and Ishikawa, T. (2018) Isotope analysis of nanogram to sub-nanogram sized Nd samples by total evaporation normalization thermal ionization mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 424, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.11.014>
- 32) Zhao, L., Tanaka, K., Tazoe, H., Iizuka, T., Kubota, K., Murakami-Sugihara, N., and Shirai, K. (2019). Determination of the geographical origin of marine mussels (*Mytilus spp.*) using $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios, *Mar. Environ. Res.* 148, 12–18. doi:10.1016/j.marenvres.2019.05.002