

炭酸塩のウラン放射非平衡年代から探る“古気候変動”

講演者 渡邊 裕美子 (理学研究科 地質学鉱物学教室)

報告者 坂田 周平 (理学研究科 地質学鉱物学教室 M1)

ウラン放射非平衡年代測定法とは？

238Uを親核種として206Pbを最終的な娘核種とする系列をウラン放射壊変系列と呼ぶ。ウラン系列核種は安定核種に到達するまでに多くの放射性核種を経るのが特徴で、238U・と比べ娘核種の半減期が圧倒的に短いことから、様々な親娘核種のペアを用いた放射非平衡年代測定に利用される。放射非平衡年代測定の原理は次のようなものである。ウラン系列中の核種は閉鎖系を保ったまま長い時間が経つと、各ステージにおいて親が壊変して娘になる量と壊変により娘が減少する量が釣りあい、各核種が一定の量を保つ放射平衡と呼ばれる状態になる。この状態から、例えば化学的分別作用により特定の核種の量が減少(或いは増加)すると、放射平衡が崩れて一定の時間をかけてまた放射平衡に戻る。この放射平衡に戻るまでの時間は、各核種の濃度(活量)から定義することができ、平衡が崩れた瞬間を $t=0$ (時計がスタートする瞬間)とした放射年代測定を行うことができる。ここで注意するのは、年代測定に使うことができるのは放射平衡に戻るまでの時間範囲に限定されることである。平衡に戻るまでの時間というのはウラン系列中の各ステージによって異なっており、親と娘ペアの組み合わせによって有効な年代測定範囲が決定される。例えば234Uと230Thの組み合わせでは、化学的分別作用によって230Thの量が0になってから再び放射平衡に達するまでには約50万年かかる。そのため、234U-230Th放射非平衡年代測定は~50万年前までの年代測定を可能としていて、沈み込み帯におけるマグマの上昇スピードの見積もり、珊瑚や鍾乳石といった炭酸塩の年代測定などに用いられる有力な年代測定法である。

沈み込み帯では沈み込む海洋プレートがある深度に達すると、含水鉱物から脱水作用で水が放出され、それによって周囲の岩石の融点が下がりマグマが発生すると考えられている。ここでUに比べてThは水にほとんど溶解しないため、含水鉱物から放出された水中にはUは比較的多く含まれているがThはほぼ含まれていないと考えられる。従って、地上に噴出したマグマに234U-230Th法を適用すると、マグマが発生してから噴出するまでの時間を見積もることができる。ただし、これはマグマが上昇中に周囲から同じく脱水作用によって生じる水が混じるなどして、閉鎖系が破られていないことが前提条件となる。

炭酸塩においても、ウラン系列の放射平衡が成り立っている水から炭酸塩が析出した瞬間にThがほとんど含まれないことから、234U-230Th法を適用することができる。珊瑚を用いた研究例としては、珊瑚試料を14C法と234U-230Th法で年代測定しプロットしていったものが挙げられる。約9000年前までは両者はほぼ等しい年代値を示すが、それ以前になると234U-230Th法の方が古い値を示す。これは大気中の14C生成量が現在と過去で同じであるという仮定が誤っているのが原因だと考えられ、234U-230Th法によって14C法の年代値を補正することができると示した。

炭酸塩のウラン放射非平衡分析法の開発 (Watanabe et al., 2007)

234U-230Th 法によって実際に年代を測定する実験では、実験の精度を上げるため同位体希釈法が用いられる。ここで用いられるスパイクについてだが、海外で通常使用されるスパイクは日本では法的な理由で利用しにくいという問題がある。そこで日本で市販されている試薬から独自作成したスパイクを用いて、正確な 234U-230Th 年代測定が行えるように実験法を改良した。具体的には、まず標準石灰岩試料 JLS-1 を用いて、U と Th の濃度と同位体比を繰り返し測定した。その結果、Th の濃度と同位体比において、それぞれ 4%、8% (2σ) の誤差が生じていることが分かった。これに関しては 2 つの要因が考えられ、一つは Th の標準溶液と炭酸塩の Th 同位体比が 3 桁のオーダーで異なることから生じる質量分析計内のメモリー効果、もう一つは化学ブランクの効果が推測される。これらの要因は、メモリー効果については Th 測定の際に U の標準溶液を使用することで、化学ブランクの効果については Th 同位体のデータ補正のための試薬をウランに変更し、サンプルの量を増やすことで解決できた。これによって、市販の試薬からスパイクを作成し正確な分析を行うことが可能となり、U-Th 放射非平衡年代測定法の汎用性が広がった。

日本海・上越沖のメタン湧出域における炭酸塩への応用 (Watanabe et al., 2008)

このように改良された 234U-230Th 法によって日本海新潟沖の水深約 900m の海底から採取した炭酸塩ノジュールの年代を測定し、その地域のメタン湧出時期を推定した。この炭酸塩ノジュールは析出する際に周囲の堆積物を巻き込んでおり、純粋な炭酸塩とは言えなかったため、Th の初期量を 0 と見なすことができない。そこで、周囲の堆積物の Th 濃度をノジュールの Th 初期量と仮定して年代値を求めた。この初期量はアイソクロン法から推測されるノジュールの Th 初期量と一致し、この仮定は正しいことが示唆される。このような原理で 3 つの試料から年代値を複数得て、その年代値の頻度分布をとって見た所、3 万 5 千年前～1 万 2 千前の間に、活発なメタン湧出があったことがわかった。このように炭酸塩のウラン放射非平衡年代測定は、メタン湧出活動の時間変遷を知る指標として有効である。

インドネシアの鍾乳石への応用

234U-230Th 法による炭酸塩の年代測定は鍾乳石を用いた古気候研究にも応用されている。古気候研究の分野においては、グリーンランドや南極の氷床コア、海洋底堆積物コアなどから過去の気候の指標となるプロキシを連続的に取り出すことによって、大きな成果があげられてきた。鍾乳石は数百年～数十万年のスケールで連続的に成長する陸域の堆積物で、U-Th 法によって精度よく年代値が決定できるので、近年盛んに研究されている古気候ツールである。鍾乳石中のプロキシで代表的なものとして、酸素の安定同位体比 ($\delta 18O$) が挙げられる。鍾乳石中の酸素安定同位体比は降水量のプロキシであると多くの場合考えられている。これを示唆するような研究として、鍾乳石中の酸素安定同位体の年々変動と、計器によって記録された降水量変動を比較したものがある。しかし、このような年々スケールで両者を比較しようとした場合、地表に雨が降ってから石灰洞内部に水が到達するまでの時間(トラベルタイム)を考慮する必要がある。

KAGI21の鍾乳洞プロジェクトでは、このトラベルタイムを考慮にいて、鍾乳石中の酸素・炭素安定同位体比と計器による降水量記録とを比較し、鍾乳石に記録されている安定同位体比変動が何を意味しているのかを検討した。用いた石筍試料はインドネシア西部ジャワから採取したもので、洞窟浸透水のトラベルタイムは3H-3He法によって約13年と見積もられた(Yamada et al., 2008)。試料中には成長縞が見られ、U-Th法から得られた放射年代値と成長縞の計数から、縞は年縞であることが示唆された。次に、縞一枚ごとに酸素と炭素の安定同位体比が測定され、その結果と洞窟付近での過去約50年間の降水量記録が比較された。この比較において、トラベルタイムを考慮して同位体データを約13年分ずらした場合には降水量と同位体データの間にはほとんど相関は見られず、トラベルタイムを考慮しない場合には酸素・炭素共に高い相関が見られた。また、石筍中の酸素炭素安定同位体比は、理論的に求められるカルサイト中での値より、ずっと重い値を示すことがわかった。これらから石筍中の安定同位体比変動を説明するモデルとして以下のようなものが推測される。地表から洞内まで浸透する水はピストン流的に振る舞い、地表に降る雨が増えるとタイムラグなしに(トラベルタイムと比べて)洞内に滴下する水も増加する。すると、洞内に存在する水の量が増え、そこから脱ガスする二酸化炭素も増加し、洞内の二酸化炭素分圧も上昇する。すると石筍を成長させる滴下水からの脱ガスは抑制され、脱ガスによる酸素と炭素の質量分別の効果も弱まる。その結果、石筍中に保存される安定同位体比はより軽い方向へシフトする。このように石筍中の酸素・炭素の同位体比変動は、鍾乳洞内における二酸化炭素の脱ガスによる動的質量分別を反映すると推測される。これを証明するために定期的な洞内気象観測と鍾乳石のその場成長実験を現在進めている。

参考文献

1. **Yumiko WATANABE and Shun'ichi NAKAI**, Accurate U-Th radioactive disequilibrium analyses of carbonate rock samples using commercially available U and Th reagents multi-collector ICP-MS, *Microchimica Acta*, vol. 156, pp. 289-295 (2007).
2. **Yumiko WATANABE, Shun'ichi NAKAI, Ryo MATSUMOTO, Akihiro HIRUTA, and Kunio YOSHIDA**, U-Th dating of carbonate nodules from methane seeps off Joetsu, Eastern Margin of Japan Sea, *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 272, pp. 89-96 (2008).
3. **Makoto YAMADA, Shinji OHSAWA, Hiroshige MATSUOKA, Yumiko WATANABE, Budi BRAHMANTYO, Khoiril A. MARYUNANI, Takahiro TAGAMI, Koichi KITAOKA, Keiji TAKEMURA, and Shigeo YODEN**, Derivation of travel time of limestone cave drip water using tritium/helium 3 dating method, *Geophysical Research Letters*, vol. 35, L08405, doi:10.1029/2008GL033237 (2008).