

# TIMSを用いた炭酸塩のU-Th年代測定

野原 昌人<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

第四紀の後半, 特に, 過去数10万年にわたる年代測定には種々の方法が用いられている. <sup>14</sup>C法はAMS (Accelerator Mass Spectrometry)を用いることにより, その測定範囲を約7万年まで可能にした. これより古い年代測定に関しては, U壊変を利用したアルファスペクトロメトリー法 ( $\alpha$ -spectrometry), ESRあるいは古地磁気法や酸素同位体比による編年法が用いられてきた. しかし, 1980年代から, TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry, 表面電離型質量分析計)によるU系核種 (<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>230</sup>Th)の精密測定法が実用化され (Chen and Wasserburg, 1980, 1981, Edwards *et al.*, 1986), 現代から過去約60万年にわたる地球上の諸現象をより正確な時間の尺度で論じることが可能になった. 本稿では, 地球環境問題における炭素循環を論じる上で重要な因子の一つであるタイムスケールに関して, TIMSを用いた炭酸塩の<sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th系列年代測定法を概括し, その測定結果, 問題点等について述べる.

## 2. <sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th-システム

天然に存在する一次天然放射性核種とよばれる10<sup>9</sup>年以上の長い半減期を持つ元素, 例えば, <sup>40</sup>K (半減期1.25×10<sup>9</sup>y), <sup>87</sup>Rb (4.88×10<sup>10</sup>y), <sup>138</sup>La (1.3×10<sup>11</sup>y), <sup>147</sup>Sm (1.06×10<sup>11</sup>y), <sup>238</sup>U (4.47×10<sup>9</sup>y), <sup>232</sup>Th (1.40×10<sup>10</sup>y), <sup>235</sup>U (7.04×10<sup>8</sup>y)は地質年代測定に利用されている. そのうち, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th, <sup>235</sup>Uは, それぞれ, ウラン壊変系列 (または4n+2), トリウム系列 (4n), アクチニウム系列 (4n+3)の親核種であり, 最終的には鉛同位体 (<sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb)へと壊変していく. 第1表に年代測定に利用されている代表的なU系列核種および適用分野を示す. 第1表の中で, <sup>230</sup>Thの (別名アイオニウムまたはイオニウム, 元素記号Io) 減衰率あるいは<sup>234</sup>Uからの成長率を利用する方法が狭義のU系列年代測定法とよばれることが多い. ここでは, 第1表の中の<sup>234</sup>Uの壊変と<sup>230</sup>Th成長を利用した方法について簡単に述べる. なお, ウラン系列全般に関してはFaure (1986), Ivanovich and Harmon (1992)に詳しい. また, 大村 (1988), 大村ほか

第1表 代表的なウラン系列年代測定法. <sup>230</sup>Th法に用いられる壊変定数:  $\lambda_{238}=1.551 \times 10^{-10} \text{y}^{-1}$ ,  $\lambda_{234}=2.835 \times 10^{-6} \text{y}^{-1}$ ,  $\lambda_{230}=9.195 \times 10^{-6} \text{y}^{-1}$ ,  $\lambda_{238}/\lambda_{234}=1.472 \times 10^{-5}$ ,  $\lambda_{238}/\lambda_{230}=1.6871 \times 10^{-5}$ .

Dating method	Measurement	Half life(ky)	Dating range(ky)	Application
Daughter excess				
<sup>234</sup> U- <sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U decay	248.0	<1250	Fossil corals, water
<sup>230</sup> Th	<sup>230</sup> Th decay	75.2	<600	Deep-sea sedimentation rates
<sup>231</sup> Pa	<sup>231</sup> Pa decay	34.3	<200	ditto
<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Pb decay	0.0223	<0.1	Recent sedimentation
Daughter deficiency				
<sup>230</sup> Th- <sup>234</sup> U	<sup>230</sup> Th accum.	75.4	<600	Carbonates; volcanics
<sup>231</sup> Pa- <sup>235</sup> U	<sup>231</sup> Pa accum.	34.3	<200	ditto
<sup>226</sup> Ra- <sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra accum.	1.062	<10	Closed-system test for <sup>230</sup> Th

1) 地質調査所 海洋地質部

キーワード: ウラン系列年代測定法, <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U法, <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U法, TIMS, サンゴ, 海水面変化

(1995) は  $\alpha$ -スペクトル $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法(イオニウム法)について解説している。

2.1  $^{234}\text{U}-^{238}\text{U}$

$^{238}\text{U}$ は短命の中間種を経て $^{234}\text{U}$ へと壊変する。 $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ とも同じ化学的性質を有しているため、地球化学的環境下においては分別しないと考えられて来た。しかしながら、海水中の $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ 間は放射平衡状態からずれていて、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は1.12-1.15と $^{234}\text{U}$ が過剰にあることが明らかになった(Thurber, 1962, Cherdyntsev *et al.*, 1965, Ku *et al.*, 1977)。この過剰な $^{234}\text{U}$ の壊変は次式で表される。

$$^{234}\text{U}_e = ^{234}\text{U}_{e(0)} e^{-\lambda_{234}t} \tag{1}$$

$^{234}\text{U}_e$ は過剰な $^{234}\text{U}$ の活動度を、 $^{234}\text{U}_{e(0)}$ はその初期値を、 $\lambda_{234}$ は壊変定数を、 $t$ は時間を意味する。ところで、海水中の全 $^{234}\text{U}$ (活動度)は次のようになる。

$$^{234}\text{U} = ^{234}\text{U}_e + ^{234}\text{U}_s \tag{2}$$

上式において、 $^{234}\text{U}$ は $^{234}\text{U}$ の全活動度を、 $^{234}\text{U}_e$ と $^{234}\text{U}_s$ は、それぞれ過剰な $^{234}\text{U}$ ( $\text{excess}^{234}\text{U}$ )および $^{238}\text{U}$ に支えられ、それと平衡な $^{234}\text{U}$ ( $\text{supported}^{234}\text{U}$ )の活動度を表す。定義から、 $^{234}\text{U} = ^{238}\text{U}$ なので、初生の全 $^{234}\text{U}$ を $^{234}\text{U}_0$ とすると

$$^{234}\text{U}_e = (^{234}\text{U}_0 - ^{238}\text{U}) e^{-\lambda_{234}t} \tag{3}$$

(1), (2)と(3)式から(4)式が得られる。

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1 + \{ (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0 - 1 \} e^{-\lambda_{234}t} \tag{4}$$

(4)式を用いて、初期値と壊変定数がわかれば、炭酸塩の年代を知ることが出来る。この過剰な $^{234}\text{U}$ ( $\text{excess}^{234}\text{U}$ )の崩壊を利用した年代測定法は、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比法(以下、 $^{234}\text{U}$ 法)または過剰 $^{234}\text{U}$ ( $\text{excess}^{234}\text{U}$ )法とよばれ、 $^{230}\text{Th}$ 年代測定法では測定精度の悪いあるいは測定困難なより古い炭酸塩の年代測定に用いられている(後述)。

2.2  $^{230}\text{Th}-^{234}\text{U}$

ウラン壊変系列中の $^{238}\text{U}$ を親核種、 $^{230}\text{Th}$ を娘核種とし、 $t=0$ における $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ の原子数を $^{238}\text{U}_0$ ,  $^{230}\text{Th}_0$ 、壊変定数をそれぞれ $\lambda_{238}$ ,  $\lambda_{230}$ とすると、その関係は

$$^{238}\text{U} = ^{238}\text{U}_0 e^{-\lambda_{238}t} \tag{5}$$

$$^{230}\text{Th} = \{ \lambda_{230}/(\lambda_{230} - \lambda_{238}) \} \cdot ^{238}\text{U} \{ (1 - e^{-(\lambda_{238} - \lambda_{230})t}) + ^{230}\text{Th}_0 \cdot e^{-\lambda_{230}t} \} \tag{6}$$

となる。上記(6)式において、 $t=0$ の時、 $^{230}\text{Th}_0=0$ ,

そして、 $^{238}\text{U}$ の半減期( $T_{1/2}=4.467 \times 10^9$ 年)は $^{230}\text{Th}$ の半減期( $7.52 \times 10^4$ 年)に比べて非常に長いので、 $^{238}\text{U}_0 = ^{238}\text{U}$ ,  $\lambda_{230} - \lambda_{238} = \lambda_{230}$ と近似できる。従って、(6)式は次式のように単純化できる。

$$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \tag{7}$$

しかしながら、すでに述べたように、海水中では、 $^{234}\text{U}$ と $^{238}\text{U}$ の間には放射平衡が成り立っていないため、(7)式から正しい年代値を得るためには過剰な $^{234}\text{U}$ ( $\text{excess}^{234}\text{U}$ )から生じた $^{230}\text{Th}_x$ を考慮しなければならない。その関係式は次式で示される。

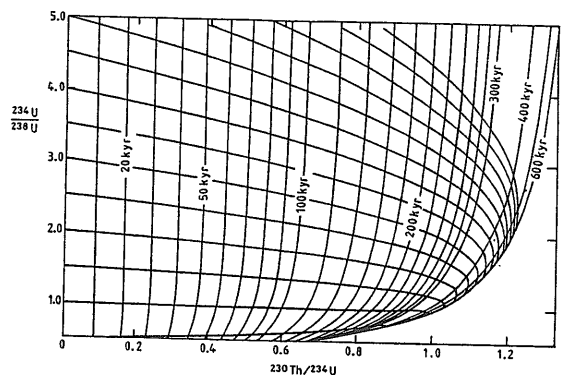
$$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_x = \{ \lambda_{230}/(\lambda_{230} - \lambda_{234}) \} \{ (^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) - 1 \} \{ 1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \} \tag{8}$$

この式と(7)式を組み合わせると、よく知られた $^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ システムに基づく炭酸塩の $^{230}\text{Th}$ 年代測定法の式を得る(Broecker, 1963)。

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = \{ 1 - e^{-\lambda_{230}t} \} / \{ (^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) - 1 \} + \{ \lambda_{230}/(\lambda_{230} - \lambda_{234}) \} \{ 1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \} \tag{9}$$

この式を用いたアイソクロンを第1図に示す(Kaufman and Broecker, 1965)。また、 $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ を放射平衡時の値で規格化し、パーミル(‰)で表せば次式となる(Edwards *et al.*, 1986)。

$$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = 1 - e^{-\lambda_{230}T} + \{ \lambda_{230}/(\lambda_{230} - \lambda_{234}) \} \{ \delta^{234}\text{U} (P) / 1000 \} \cdot \{ 1 - e^{-(\lambda_{234} - \lambda_{230})T} \} \tag{10}$$



第1図 閉鎖系(初期値、 $^{230}\text{Th}=0$ )における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ と $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ の時間的变化。縦線はアイソクロン、横線は成長ライン。 $\alpha$ -spectrometry( $\alpha$ - $^{230}\text{Th}$ )法では約350kaまで、TIMS( $T-^{230}\text{Th}$ )法では約600kaまでの年代測定が可能である(Kaufman and Broecker, 1965を一部改変)。

そして,

$$\delta^{234}\text{U}(T) = \delta^{234}\text{U}(P) e^{-\lambda_{234}T} \quad (11)$$

となる。ここで、 $T$ =時間 (age),  $\delta^{234}\text{U}(T)$ =初期値 (initial value),  $\delta^{234}\text{U}(P)$ =現在値 (present value =  $\{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) / (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{se}} - 1\} \times 1000$ ,  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{se}}$  は放射平衡時の原子数比 ( $\lambda_{238}/\lambda_{234} = 5.472 \times 10^{-5}$  に等しい) を表す。

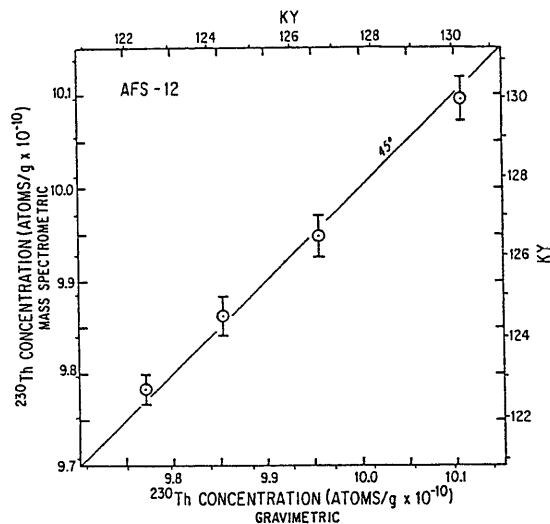
### 3. TIMSによるU-Th測定および分解能

サンプル中のU,Thは酸分解を経て陰イオン交換樹脂を用いて精製される。精製されたU,Thはそれぞれ先に脱ガスし、グラファイトでコーティングされたReフィラメントに塗付され、測定に給される。測定に使用されているTIMSは $90^\circ \sim 120^\circ$ 扇型の磁場型タイプで $4 \times 10^3$ 以上のゲインを有するSEM(2次電子倍増管)と微小イオン電流を捕捉するためにイオンカウンターを備えている。測定は $^{238}\text{U} - ^{235}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{233}\text{U}$ ,  $^{229}\text{Th} - ^{230}\text{Th}$ をマルチコレクターでそれぞれ同時に測定する(U,Thの分離法および測定法に関してはEdwards *et al.*, 1986を参照)。

TIMSによる $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ の測定毎の誤差( $2\sigma$ )は $\pm 4-5\%$ ,  $^{238}\text{U}$ 濃度測定で $\pm 2-3\%$ である(Edwards *et al.*, 1986, Stirling *et al.*, 1995)。 $^{230}\text{Th}$ の測定誤差は180yのサンプルで $\pm 30\%$ , 123kaで $\pm 2\%$ である。第2図は $^{230}\text{Th}$ 量が異なる試料を調整し、TIMSで測定した結果である。TIMSで測定した量と添加した $^{230}\text{Th}$ 量間には1.2%の誤差範囲で45度の直線にのることが確認された。この結果から、120kaのサンゴサンプルで $\pm 1\text{ky}$ の誤差で測定でき、200yより若いサンプルでも $\pm 3\text{y}$ の年代誤差で測定できる明らかになった(Edwards *et al.*, 1988, Stirling *et al.*, 1995)。

### 4. TIMSと他方法との測定結果の比較

Edwards *et al.* (1986, 1987) はバルバドス、ニューヘブリデス等の既に $^{14}\text{C}$ やアルファスペクトロメトリ- $^{230}\text{Th}$ 法(以下、 $\alpha$ - $^{230}\text{Th}$ )で測定されたサンプルをTIMSで測定した(第2表)。 $^{14}\text{C}$ 法と成長年輪法でも測定されたTAN-E-1gについて、 $T$ - $^{230}\text{Th}$ データと年輪法による測定値は良く一致している。8kaより古いサンプルでは、 $T$ - $^{230}\text{Th}$ 法は $^{14}\text{C}$



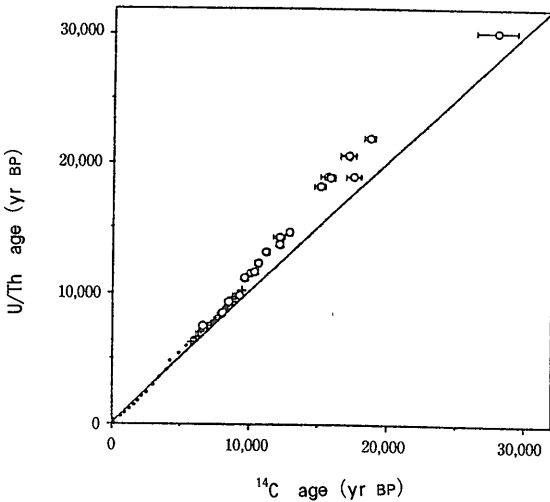
第2図 既知濃度の $^{230}\text{Th}$ をTIMSで測定した結果。誤差1.2%または0.3kyの範囲で45度ラインにのる。120kaの年代のサンプルを $\pm 1\text{ky}$ の精度で測定できる(Edwards *et al.*, 1986)。

法より7倍以上の精度がある。 $\alpha$ - $^{230}\text{Th}$ 法に比べて、 $T$ - $^{230}\text{Th}$ 法によるデータの精度が良いのは、前者では $10^3$ イオン/回であるのに対し、後者では $10^6$ イオン/回の測定が出来るため性能が高い。そのうえ、測定に必要なサンプル量も40倍も少なくすむ。 $T$ - $^{230}\text{Th}$ 法の結果と $\alpha$ - $^{230}\text{Th}$ 法の測定データは $2(\sigma)$ のレベルで良く一致している。しかし、測定誤差は $\alpha$ - $^{230}\text{Th}$ 法に比べて5-10倍も小さい。

Bard *et al.* (1990a, 1993) はバルバドスのサンゴについてTIMSによる $^{230}\text{Th}$ 年代測定を行い、 $^{14}\text{C}$ 法年代値と比較した。その結果、 $^{14}\text{C}$ 年代値は、9ky BP前から系統的に $T$ - $^{230}\text{Th}$ 年代値よりも若くなり、20ky BPで最大3.5kyも若くなることを見いだした(第3図)。Edwards *et al.* (1993), Eisenhauer *et al.* (1993) によるパプアニューギニア、ヒュオン半島、西オーストラリア、アブロールホス島のコアサンプルの $T$ - $^{230}\text{Th}$ 年代測定結果からも同様な結論を得た。Bard *et al.* (1990a)はこの若くなる原因として、地球磁場の強弱の変化によって引き起こされる宇宙線起源の $^{14}\text{C}$ の生成率の見積り誤差をあげている。第3図からも明らかのように、 $\sim 9\text{ky}$  BPまでは両者の結果は測定誤差範囲で良く一致している。これは樹木年輪により、過去約9ky BPまで大気中の $^{14}\text{C}$ 濃度の経年変化は正確に調べられるが

第2表 TIMS- $^{230}\text{Th}$  ( $\text{T}-^{230}\text{Th}$ ),  $\alpha$ -spectrometry  $^{230}\text{Th}$  ( $\alpha-^{230}\text{Th}$ ),  $^{14}\text{C}$ 法によるサンゴの年代測定結果の比較 (本文参照, Edwards *et al.*, 1986, 1987).

Sample	$^{14}\text{C}$ (conventional) (y)	$^{14}\text{C}$ (corrected) (y)	Coral Growth Band (y)	$^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ ( $\alpha$ -counting) (ky)	$^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ (mass spectrometry) (ky)
TAN-E-1g	270 $\pm$ 120	30 to 70, 180 to 270 or 300 to 500	176 to 182		0.180 $\pm$ 0.005
CWS-F-1	980 $\pm$ 120	780 to 1010			0.845 $\pm$ 0.008
CH-8	8990 $\pm$ 120	~ 10 000			8.294 $\pm$ 0.044
OC-51 A				85 $\pm$ 4	87.5 $\pm$ 0.6
OC-51 B					87.9 $\pm$ 0.7
FT-50 A				107 $\pm$ 7	112.0 $\pm$ 1.0
FT-50 B					111.8 $\pm$ 1.3
FT-50 C					112.3 $\pm$ 1.1
AFS-10				123 $\pm$ 8	125.7 $\pm$ 1.2
AFS-11				127 $\pm$ 9	122.6 $\pm$ 1.5
AFS-12 A				129 $\pm$ 9	122.1 $\pm$ 1.1
AFS-12 B					122.7 $\pm$ 1.3
AFS-12 C					124.5 $\pm$ 1.3
AFM-20 A				117 $\pm$ 8	129.2 $\pm$ 1.4
AFM-20 B				127 $\pm$ 9	
R-52 A				107 $\pm$ 6	128.1 $\pm$ 1.7
R-52 B				120 $\pm$ 9	
E-T-2 A				141 $\pm$ 16	129.9 $\pm$ 1.1
E-T-2 B					129.2 $\pm$ 1.1
E-L-3				141 $\pm$ 16	125.5 $\pm$ 1.3



第3図 同一サンプルのT- $^{230}\text{Th}$ 法と $^{14}\text{C}$ 法での測定結果。 $^{14}\text{C}$ 年代値は9kaから系統的に若くなり、20kaで最大~3.5kyも若くなる (Bard *et al.*, 1990a).

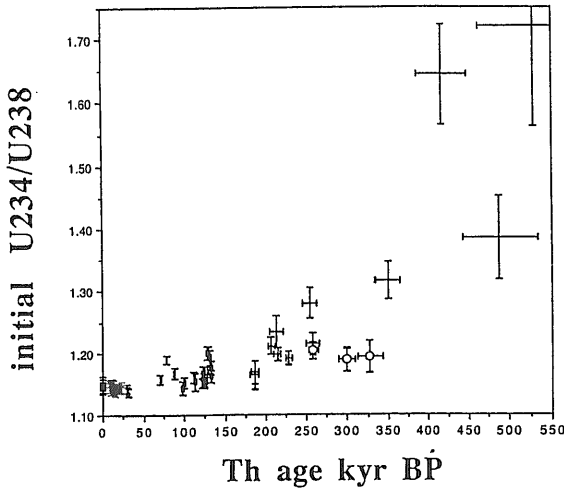
(Becker *et al.*, 1991, Kromer and Becker, 1993), それ以上になると、その見積もり量の誤差が大きくなるためである。このように、TIMSによる $^{230}\text{Th}$ 年代測定法は、樹木年輪法では調べられない10ka以上の $^{14}\text{C}$ 法のタイムスケールのキャリブレーション用の有効なスタンダード法の一つになっている。

### 5. TIMS- $^{230}\text{Th}$ 測定年代の信頼性

$^{230}\text{Th}$ 年代に用いるサンプルはTIMSまたは $\alpha-^{230}\text{Th}$ を問わず以下の条件を満たしていることが望ましい。(1) 99%以上のアラゴナイト, (2) 方解石による充填または置換が無か最小, (3) 現世サンゴ中のU濃度と同程度(約3ppm). (4) 非放射線起源(non-radiogenic)  $^{230}\text{Th}$ の混在を示す $^{232}\text{Th}$ 濃度がゼロか著しく低く、閉鎖系が保持されていること。

Edwards *et al.* (1986) の報告を初めとして、T- $^{230}\text{Th}$ ,  $\alpha-^{230}\text{Th}$ 年代測定用のサンプルは上記の条件をクリアしているかどうかチェックされている。

Stirling *et al.* (1995) は西オーストラリア、ロットネスト島、リーンダーポイントからの測定サンプルに上記の(4)の条件を満たさない $^{232}\text{Th}$ , 2.6-3.4ppbの高い例を報告している。同じく、アプロルホス島でも高い $^{232}\text{Th}$ が含まれている (Zhu *et al.*, 1993)。しかし、 $^{232}\text{Th}$ からの影響は分析誤差以内であるため $^{232}\text{Th}$ 補正はされていない。Edwards *et al.* (1987), Chen *et al.* (1991) は岩石学的、微量元素、同位体比等の観点から、低レベルのU-Thの移動証拠を調べたが、確かな証拠は見つけていない。これまでのサンゴ化石の測定結果は (Edwards *et al.*, 1986, 1987, Chen *et al.*, 1991, Gallup *et al.*



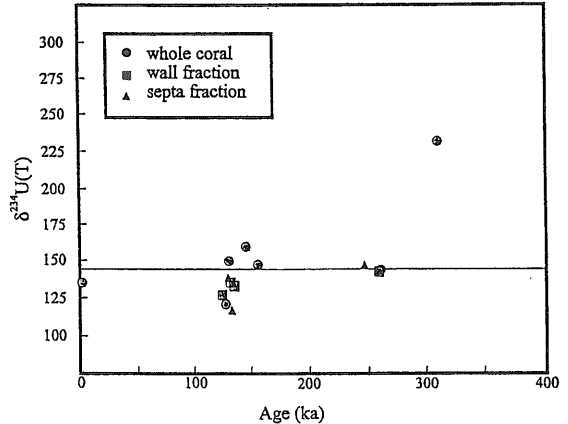
第4図 バルバドス、ムルロアのサンゴの $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 初期値の年代変化 (Bard *et al.*, 1991). 古い年代のサンゴほど $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 初期値が大きい. ○:ムルロア.

*al.*, 1994, Szabo *et al.*, 1994), サンゴ中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比, すなわち,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ 値は, 概して, 143–160%の範囲以内であることを示している. この結果から, ~125kaまでの海水の $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ は現海水の値(140–150%, Chen *et al.*, 1986)と著しく異なっていなかったと考えられる. それゆえ,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ が現海水値と同レベルの値を持つサンプルはU, Thの最小限の変質しか受けておらず, そのT- $^{230}\text{Th}$ 法による年代値は精度の高い値として評価されている.

### 5.1 過去の海水中の $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ 値は一定であったか?

次に, 初期値,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ はT- $^{230}\text{Th}$ 法測定範囲内で一定であったかどうか検討する. もし, 初期値が現海水値と異なれば, サンプルは変質したか, または海水の値が時間と共に変化したことになる. これまで測定されたサンプルの大部分は, 先に述べたように, 現海水値と誤差の範囲内で同じであるが, 中には現海水値よりも僅かに高い初期値 $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ を示すサンプルもある (Hamelin *et al.*, 1991).

Bard *et al.* (1991)はバルバドス, ムルロア環礁のサンゴの測定結果から, 初期値 $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ 値が一定でなく年代と共に大きくなるとのデータを得た. (第4図). これは海水の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比が時間と共に

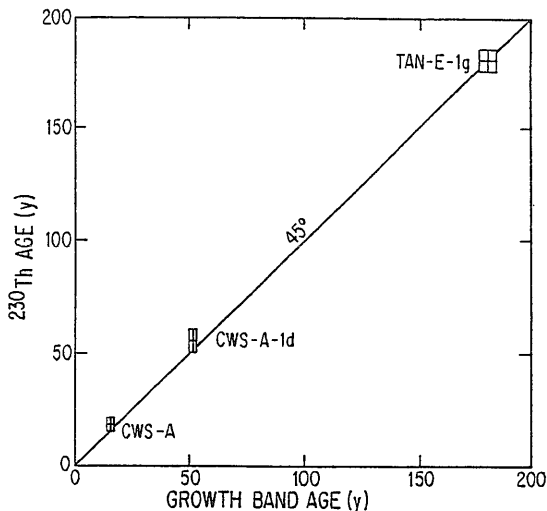


第5図 沖縄, 波照間島における $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 初期値,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ . 水平線は現海水の $\delta^{234}\text{U}(\text{T})=144$ を表す. 260ka以降,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ は誤差範囲でほぼ一定である (Henderson *et al.*, 1993).

変化し, 古い時代ほどその変化が顕著であることを示した. そこで, Bard *et al.* (1991)はT- $^{230}\text{Th}$ 法による年代測定結果, 特に, 150kaより古い年代値の精度は疑わしいとした. この結果に疑問を抱いたHenderson *et al.* (1993)は地下水や雨水の影響が小さいと思われる沖縄, 波照間島のサンゴを用いて $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ について詳しい検討を行った. 測定用のサンプルは岩石学的, XRDチェックを経て“未変質”, あるいは微量の方解石を含むが変質度は無視できるのを使用した. U濃度は2–3.2ppmと現海水とほぼ同程度である. 測定年代は1.6ka–309kaにわたるが,  $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ 値, 232% (年代が309.7ka)のサンプルを除いて, Bard *et al.* (1991)の主張する200%以上の高い $\delta^{234}\text{U}(\text{T})$ 値は無かった. 従って, Henderson *et al.* (1993)は, 過去260kaにわたって, 初期値,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比はほぼ一定で, 現海水の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比=1.144±4 (Chen *et al.*, 1986)と本質的には同じであったと結論した (第5図). また, 後述の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法による結果も上記の結論を支持している. その後, TIMSによる $^{230}\text{Th}$ 年代測定ではより厳密な閉鎖系の吟味が行われるようになった (例えば, Gallup *et al.*, 1994).

### 5.2 初期値 $^{230}\text{Th}$ の問題

先に述べたように, サンゴの $^{230}\text{Th}$ 年代法は,  $^{234}\text{U}$ の放射壊変による $^{230}\text{Th}$ の“その場 (in-situ)”成



第6図 若いサンゴの成長年輪による年代値とT-<sup>230</sup>Th法測定値との比較. ボックスの大きさは測定誤差(2σ). 両方法による年代値は45度のラインにのり、誤算範囲で一致している(Edwards et al., 1988).

長を基本にしている。サンゴ骨格への<sup>230</sup>Thの取り込みの初期量はゼロであり、その後の<sup>230</sup>Th, <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>Uの続成的移動は起きていない、即ち、閉鎖系が保持されていたことが前提条件になっている。これらは上述のT-<sup>230</sup>Thの年代測定値の信頼度とも深く関わっている。

T-<sup>230</sup>Th法の分析誤差に基づけば、その精度は、180yのサンゴで±3y(2σ)、~8kaで±44y、そして、~120kaのサンゴで±1kyである(Edwards et al., 1988, Stirling et al., 1995)。また、T-<sup>230</sup>Th法では形成後3年のサンゴでもゼロ年から識別できる。これまでのα-<sup>230</sup>Th法では2kyより若いサンプルの識別が不可能であったため、<sup>230</sup>Thの初期値がゼロであるかどうか直接的には調べる事が不可能であった。Edwards et al. (1986)はTIMSを用いてサンゴ中のpmol(10<sup>-12</sup>mol/g)レベルの<sup>230</sup>Thの測定を行っている。彼らは成長年輪から年代が知られているサンゴについて、TIMS法による<sup>230</sup>Th年代を±3yの精度で求めた(第6図)。T-<sup>230</sup>ThによるCWS-Aの年代は年輪から求めた値よりも大きめの3yである。この年代値から、サンゴの成長間にサンゴ1gに含まれる<sup>230</sup>Thの原子数の上限値を求めると6×10<sup>6</sup>原子/gとなる。この数値は6年間に“その場”で放射壊変で産み出された<sup>230</sup>Thの

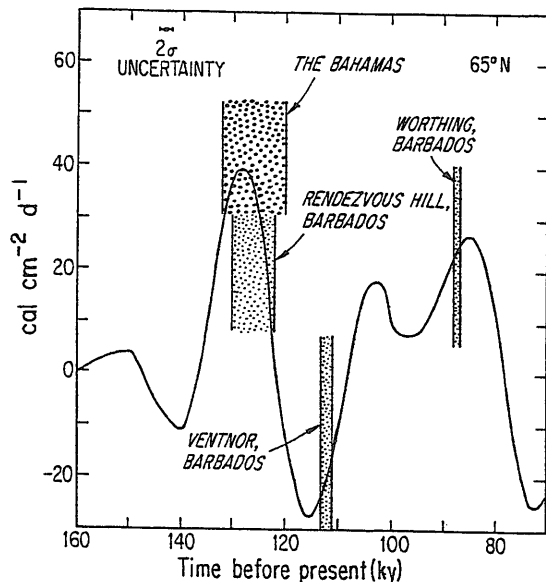
数に相当する。このように、TIMSの精度を考慮すれば、<sup>230</sup>Thの量は初生時には“ゼロ”との仮定は成り立つ。

## 6. TIMSによる測定例

TIMSを用いた<sup>230</sup>Th, <sup>234</sup>U法による主な測定結果について述べる。

### 6.1 最終間氷期の始まりとその期間

第四紀の気候変動は太陽をめぐる地球の軌道要素(地軸の傾き、地球の公転軌道の離心率、地軸の歳差運動-首振り)の変化と関係があるといわれている(例えば、Hays et al., 1976)。これまで、α-<sup>230</sup>Th法では誤差範囲が大きいため(±16ky)、第四紀後半の気候変動時期の開始とその継続期間を正確に特定出来なかった。TIMSを用いた<sup>230</sup>Th年代測定法が確立されて以来、その高精度ゆえにこの気候変化、特に、最終間氷期について、西インド諸島のサンゴ類について研究が集中した(Edwards et al., 1986, 1987, Bard et al., 1990a,b, 1991, 1993, Chen et al., 1991, Hamelin et al., 1991, Gallup et al., 1994)。第7図に北半球北

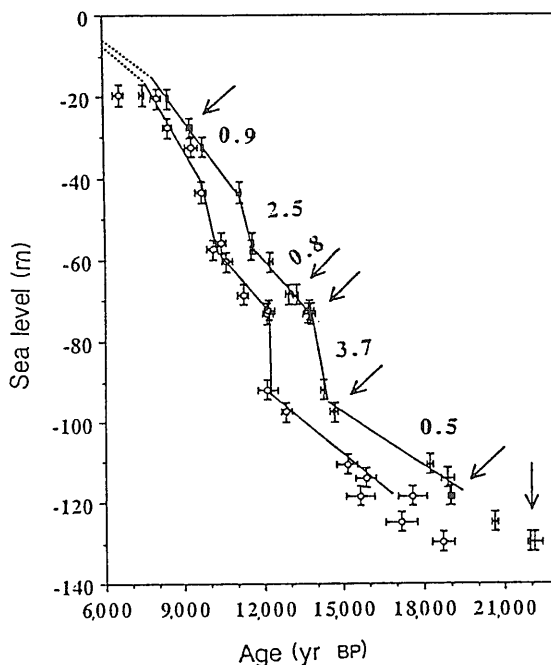


第7図 過去80-160ka間の北緯65度における夏の日射量変化. バルバドス、バハマのサンゴのT-<sup>230</sup>Th年代値を重ねてある(本文参照, Edwards et al., 1987, Chen et al., 1992).

緯65度における夏の日射量変化と $T-^{230}\text{Th}$ 年代データを示す (Edwards *et al.*, 1986, 1987, Chen *et al.*, 1991). 点線帯は海面が相対的に高い時期を表す. 高い日射量の時期は132ka-120ka(最終間氷期)に現われている. 北半球における最大日射量時期, またはその直後に無氷床の時期があることからこの期間の気候変化は軌動要素の変化によって直接的に引き起こされたと考えられる.  $T-^{230}\text{Th}$ データは最終間氷期が日射量のピーク前~4ky, 即ち, 128kaで始まり, ピーク後の~8kaまで続いたことを明らかにした. Winograd *et al.* (1988) は最終間氷期を140kaと主張していたため, ミランコヴィッチ説との矛盾が問題となっていた. ワースングテラス (Worthing Terrace, 形成年代:  $87.9 \pm 0.7\text{ka}$ ) は, 海面が現在よりも16mより下の時形成された. この時期は日射量が高くなる直前で軌動要素の影響によると考えられる. ベントノーテラス (Ventnor Terrace) は現海面下5mの時形成され, その年代は112kaとされているが, Bard *et al.* (1990) はこの年代を  $101 \pm 0.1\text{ka}$  としている. 従って, これが高日射量時と対応しているか否かはまだ結論が出ていない.

## 6.2 8-20kaの海面変化

Bard *et al.* (1990a,b) もバルバドスのサンゴについて $T-^{230}\text{Th}$ 法で測定し, 過去8ka-20ka間の海面変化の時期を詳しく調べた.  $T-^{230}\text{Th}$ 法の結果は従来の $^{14}\text{C}$ 法に基づくこの間の海面変化の時期が1ky~3.5ky古くなることを明らかにした(第8図). 彼らは最終退氷期の始まりが, 従来よりも3ky早く19ka頃に始まったと考えている. また, 急激な気候変化が19-18kaに始まり, 二回の大きなジャンプが14kaと11kaに起こった (melt water puls, 1A, 1Bと呼ばれている, Fairbanks, 1989). 初めの変化は, 1m/100y以下のゆっくりした変化の後, 14kaから~3.7m/100yと急激に上昇した. 二番目の変化は2.5m/100yで, その前後の1m以下に比べて海面が急激に上昇している. これは大陸氷床融解の100年間に $10^6\text{km}^3$ 以上もの速度に相当する. 特に,  $T-^{230}\text{Th}$ で明らかになったことは酸素同位体比,  $^{18}\text{O}$  ステージ4で海面レベルは-70m, ステージ3の終わりには-80mであった. 最も深いところからの枝状ミドリイサンゴ (*Acropora*



第8図 過去8-20ka間の海面レベル変化. 測定サンプルは全て枝状ミドリイサンゴ (*Acropora Palmate*) である. 矢印のついたサンプルは二回測定. 白丸は $^{14}\text{C}$ 法による結果 (本文参照, Bard *et al.*, 1990a, b を一部改変).

*ra Palmata*) の年代は19kaで, この年代は最終氷期最盛期の頃で, そのときの海面は-118mレベルにあった. Bard *et al.* (1996) はタヒチの約87mにも及ぶコアサンプルの $T-^{230}\text{Th}$ 測定結果からも同様な結論を得ている.

## 6.3 $T-^{230}\text{Th}-^{234}\text{U}$ 法で過去何年まで測定可能か

太平洋や大西洋の海水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比は1.143-1.144 (Chen *et al.*, 1986) と極めて均質である. Uの海水中の滞留時間を $>300\text{ky}$ とすれば (Ku *et al.*, 1977),  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活動度比は理論的には1.2Myで上記の値に近くなる. 残念ながら,  $\alpha-^{230}\text{Th}$ 法の分析誤差が大きい (一般に $>2\%$ ), これまでその $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 法 (以下,  $^{234}\text{U}$ 法) の年代測定への適用は限られていた. ところが, TIMSを用いる $T-^{234}\text{U}$ 法で, 信頼し得る精度で約1Myまで年代測定が可能であることを Moore *et al.* (1990) は示した. 彼等はハワイ, マウイ島沖の沈水サンゴテラスの年代を $T-^{234}\text{U}$ 法を使って $750 \pm 13\text{ka}$ を得た. この値は火山 (Haleakala volcano) の沈降速

度から計算したテラスの年代と調和している。

Ludwig *et al.* (1991) はもっと詳しい T-<sup>234</sup>U 年代をハワイ島北西沖の沈水テラスについて報告している。その結果によれば、T-<sup>234</sup>U 年代値とテラスの深度の比較から、このテラスは過去 500ky にわたって約 2.6mm/yr の速度で沈降している。この T-<sup>234</sup>U 年代値と直線的な沈降モデル (eustatic sea-level fluctuation) からの計算値との一致から T-<sup>234</sup>U 法による年代値の信頼性は高いと考えられる。同時に、<sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U システムが閉鎖系に保持されていたことの傍証でもある。これは Bard *et al.* (1991) によるバルバドスとムルロア環礁の、50ka 以上の古いサンゴについての高い  $\delta^{234}\text{U}$  (T) は U に関して開放系であったことを示している。また、このデータは少なくとも過去 500ka にわたって海水中の <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U 比はほぼ一定 (およそ  $\delta^{234}\text{U}$  (T) = 140-150) であったことも示唆している。

Ludwig *et al.* (1992) はネバダ州、デビルズホール (Devils Hole) と呼ばれている陸上洞窟のスペレオセム (speleothem) について、T-<sup>230</sup>Th, T-<sup>234</sup>U 法で年代を測定した。この長さ 36cm のスペレオセムは非常に純粋な方解石からなり、堆積の不連続や再結晶は認められない。測定された年代の範囲は 61.5 ± 0.6ka から 568 ± 21ka に及ぶ。注目すべき点は、390ka より年代の古いサンプルを TIMS を用いて T-<sup>234</sup>U 法でも測定したことである。両方法での測定結果を比較すると、例えば、T-<sup>230</sup>Th 法での上限値に近い 584 ± 71ka に対し、T-<sup>234</sup>U 法での値は 547 ± 21ka で、両方法の結果は誤差範囲内で一致しているといえる。T-<sup>230</sup>Th 法の精度は 140ka より若いサンプルで ± 1ky 以下、~ 566ka の古いサンプルで ± 50ky 以下の誤差範囲内で測定出来ることを示した。T-<sup>234</sup>U 法の誤差範囲は ± 20ky である。Winograd *et al.* (1992) はこの中期-後期更新世の詳しい年代目盛の入った同じスペレオセムの <sup>18</sup>O を測定し、~ 600ka の主要な気候変化の始まりやその継続期間等について SPECMAP データと対比して論じ、SPECMAP データは有孔虫の同位体比の変化を地球の軌道変化に合わせ過ぎているのではないかと疑問を提起した。これに対して Imbrie *et al.* (1993) はこの不一致を陸上の地下水とその <sup>18</sup>O 間にはもっと複雑な要因があるためと反論している。

## 7. おわりに

<sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U-<sup>230</sup>Th システムを利用した年代測定、<sup>234</sup>U 法 (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U 法)、<sup>230</sup>Th 法 (別名、イオニウム法) について、TIMS 用いた炭酸塩の測定結果について述べた。TIMS による <sup>230</sup>Th 法 (T-<sup>230</sup>Th 法) は、同じ <sup>234</sup>U の <sup>230</sup>Th への壊変を利用する  $\alpha$ -spectrometry 法 ( $\alpha$ -<sup>230</sup>Th 法) に比べて、120ka 年代で、精度が約 10 倍、測定に必要なサンプル量が約 40 分の 1 ですむ。測定年代範囲も約 600ka まで可能である。また、現生のサンゴでも ± 3y の精度で測定可能である。また、この T-<sup>230</sup>Th 法は、測定対象が炭酸塩に限らず、例えば、湖の堆積物の直接年代測定 (Israelson *et al.*, 1997) や人骨、歯の年代測定といった考古学の分野 (例えば、McDermott *et al.*, 1993) でも利用されている。

上記に述べた測定結果は全て諸外国で行われた。日本では、T-<sup>230</sup>Th 法による報告例はこれまで皆無である。その理由として、環境問題で対象とする年代が <sup>14</sup>C 法による、主として、3-4 万年以下で十分であるからとの話も聞く。また、AMS による精度の高いデータが商業ベースで得られる事情もあるかもしれない。しかし、年代測定分野に限っても、ある一つの方法が唯一無二でなく、各々は相補的に機能しこの分野の発展に寄与している。このことから考えても、我が国においても、この優れた T-<sup>230</sup>Th 法が確立され、環境分野をはじめとして諸分野への応用が期待される。

謝辞：本論のまとめにあたり、川幡穂高氏、田中裕一郎氏、斎藤 出氏、前田玲奈氏の各位から貴重なご意見、ご教示を頂いた。ここに感謝いたします。

## 文 献

- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R. G. and Zindler, A. (1990a) : Calibration of the <sup>14</sup>C time scale over the past 30,000 years using mass spectrometric U-Th ages from Barbados corals. *Nature*, 345, 405-410.
- Bard, E., Hamelin, B. and Fairbanks, R.G. (1990b) : U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: sea level during the past 130,000 years. *Nature*, 346, 456-458.
- Bard, E., Fairbanks, R.G., Hamelin, B., Zindler, A. and Hoang, C.-T. (1991) : Uranium-234 anomalies in corals older than 150,000 years. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2385-2390.
- Broecker, W. S. (1963) : A preliminary evolution of uranium series



- inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. *J. Geophys. Res.*, 68, 2817-2834.
- Chen, J. H., Edwards, R. L. and Wasserburg, G. J. (1986) :  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in sea water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 80, 241-251.
- Chen, J. H., Curran, H. A., White, B. and Wasserburg, G. J. (1991) : Precise chronology of the Lasat interglacial period:  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$  data from fossil coral reefs in the Bahamas. *Geol. Soci. Amer. Bull.*, 103, 82-97.
- Chen, J. H., Edwards, R. L. and Wasserburg, G. J. (1992) : Mass spectrometry and applications to uranium-series disequilibrium. In: Ivanovich, M. and Harmon, R. S. (Eds.) *Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Science* (2nd ed.). Oxford Univ. Press, pp.174-206.
- Edwards, R. L., Chen, J. H. and Wasserburg, G. J. (1986) :  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 81, 175-192.
- Edwards, R. L., Chen, J. H., Ku, T. L. and Wasserberg, G. J. (1987) : Precise timing of the last interglacial period from mass spectrometric determination of thorium-230 in corals. *Science*, 236, 1547-1553.
- Edwards, R. L., Taylor, F. W. and Wasserburg, G. J. (1988) : Dating earthquakes with high-precision thorium-230 ages of very young corals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90, 371-381.
- Edwards, R. L., Beck, J. W., Burr, G. S., Donahue, D. J., Chappell, J. M. A., Bloom, A. L., Druffel, E. R. M. and Taylor, F. W. (1993) : A large drop in atmospheric  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  and reduced melting in the Younger Dryas, documented with  $^{230}\text{Th}$  ages of corals. *Science*, 260, 962-968.
- Eisenhauer, A., Wasserburg, G. J., Chen, J. H., Bonani, G., Collins, L. B., Zhu, Z. R. and Wyrwoll, K. H. (1993) : Holocene sea-level determination relative to the Australian continent U/Th (TIMS) and  $^{14}\text{C}$  (AMS) dating of coral cores from the Abrolhos Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 529-547.
- Henderson, G. M., Cohen, A. S. and O'Nions, R. K. (1993) :  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios and  $^{230}\text{Th}$  ages for Hateruma Atoll corals: implications for coral diagenesis and seawater  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 115, 65-73.
- Ivanovich, M. and Harmon, R. S. (1992) : *Uranium-series Disequilibrium Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences* (2nd ed.). Oxford Univ. Press, 910 pp.
- Kaufman, A. and Broecker, W. S. (1965) : Comparison of  $^{230}\text{Th}$  and  $^{14}\text{C}$  ages for carbonate materials from Lakes Lahontan and Bonneville. *J. Geophys. Res.*, 70, 4039-4054.
- Ku, T. L., Knauss, K. G. and Mathieu, G. G. (1977) : Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.*, 24, 1005-1017.
- Ludwig, K. R., Szabo, B. J., Moore, J. G. and Simmons, K. R. (1991) : Crustal subsidence rate off Hawaii determined from  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ages of drowned coral reefs. *Geology*, 19, 171-174.
- Ludwig, K. R., Simmons, K. R., Szabo, B. J., Winograd, I. J., Landwehr, J. M., Riggs, A. C. and Hoffman, R. J. (1992) : Mass-spectrometric  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  dating of the Devils Hole calcite vein. *Science*, 258, 284-287.
- Moore, J. G., Clague, D. A., Ludwig, K. R. and Mark, R. K. (1990) : Subsidence and volcanism of the Haleakala Ridge, Hawaii. *J. Volc. Geotherm. Res.*, 42, 273-284.
- 大村明雄 (1988) : ウラン系列年代測定法. 地質学論集, 29, 107-127.
- Stirling, C. H., Esat, T. M., McCulloch, M. T. and Lambeck, K. (1995) : High-precision U-series dating of corals from Western Australia and implications for the timing and duration of the Lasat Interglacial. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 135, 115-130.
- Winograd, I. J., Copen, T. B., Landwehr, J. M., Riggs, A. C., Ludwig, K. R., Szabo, B. J., Kolesar, P. T. and Revesz, K. M. (1992) : Continuous 500,000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. *Science*, 258, 255-260.

---

NOHARA Masato (1998) : U-Th dating of carbonates using TIMS.

---

< 受付 : 1998年8月10日 >