

コロキアム:化石硬組織内の同位体

小西健二・高柳洋吉 : ま え が き.....	表紙裏
酒井 均・小西健二・中道 修 : 南西諸島および台湾産二枚貝ならびに さんご化石の炭素・酸素同位体比.....	1
堀部純男・大場忠道・新妻信明 : 水温変化と酸素同位体比.....	15
堀部純男・大場忠道 : インド洋深海底コアの炭酸塩温度計法による古水温.....	21
堀部純男・新妻信明・酒井豊三郎 : 生物遺骸のしめす古水温.....	31
阪上正信・高木友雄 : 古生物に対する放射化学からのアプローチ.....	39
大村明雄・小西健二・浜田達二 : 造礁サンゴの ^{230}Th および ^{231}Pa 年令と ^{14}C 年令.....	53
木越邦彦 : 骨・貝殻などについての ^{14}C 年代測定.....	67

ま え が き

日本古生物学会の第100回例会（昭和43年9月22日～23日於金沢大）を記念し，“化石硬組織内の同位体”という主題のもとに、これまで古生態学的課題の解析に、地球化学者と協同研究をつづけている古生物研究者の最近の成果を紹介するとともに、同じ材料を異なった見方から取扱う古生物学者と地球化学者が一堂に会し、問題点を語り合う機会をもつべく、次の8つの講演を企画した。その際発表された論文のうち一つ*を除き全篇を収録したものがこの特集号である。「安定同位体からみた古生物学」は、発表者堀部純男氏が海洋調査に出張されたため本号への収録を断念せざるを得なかったが、同氏の御講演の要旨は下記の近著論文を参照してほしいとの御希望である。なお、コロキアムの席上かわされた質疑応答も紙面の都合上割愛せざるを得なかった点、御諒承頂ければ幸いである。

このコロキアムが一つの契機となり、日本古生物学会のなかに「化石硬組織内の同位体」研究グループが設置され、地球化学者の協力のもとに、徐々にではあるが同位体古生物学の芽が伸びはじめた。日本の古生物学に新しい分野を育てるため、進んで御出席、御投稿下さった地球化学者の方々をはじめ、御支援、御協力下さった日本古生物学会内外の各位に厚く御礼申し上げる次第である。

昭和44年6月

世話人 小 西 健 二
高 柳 洋 吉

1. 堀部純男：安定同位体からみた古生物学
2. 酒井 均・小西健二・中道 修：南西諸島および台湾産第四紀二枚貝ならびにさんご化石の炭素・酸素同位体比
3. 堀部純男・大場忠道・新妻信明：水温変化と酸素同位体比
4. 堀部純男・大場忠道：インド洋深海底コアの炭酸塩温度計法による古水温
5. 堀部純男・新妻信明・酒井豊三郎：生物遺骸のしめす古水温
6. 阪上正信・高木友雄：古生物に対する放射化学からのアプローチ
7. 大村明雄・小西健二・浜田達二：造礁サンゴの ^{230}Th および ^{231}Pa 年令と ^{14}C 年令
8. 木越邦彦：骨・貝殻などについての ^{14}C 年代測定

堀部純男 (1966), 軽元素の同位体比測定法 質量分析 vol. 14, no. 3, p. 113—120.

—— (1967a), 天然同位体の変動, 化学増刊 30 (新しい質量分析) p. 157—173.

—— (1967b), 古代海水温度の測定, 第四紀研究 vol. 6, no. 4, p. 180—185,

南西諸島および台湾産二枚貝ならびにさんご化石 の炭素・酸素同位体比*

酒井 均** 小西健二*** 中道 修***

序言

炭酸塩鉱物の酸素同位体化学
続成作用に伴う同位体比の変動
軟体動物貝殻内の同位体変化と生態
第四紀古水温指示者としての軟体動物
むすび

序 言

化石硬組織をつくる炭酸カルシウム中の $^{18}\text{O} : ^{16}\text{O}$ 比を用いて、古代の海水温度を推定しようとする試みは、“同位体地質学”とよばれる分野が注目をあびる一つの原因をつかった。そして、UREY グループの古水温測定の仕事は、地質学的に重要な成果をもたらしただけでなく、質量分析法の改良進歩と、軽い安定同位体の変動を地球化学的に追跡しようとする研究者の数を増加させるようになった。その結果、炭素・酸素の同位体存在比の変動が、単に古水温の推定のみでなく、いろいろな地質現象の解明にも有効な手段であることが明らかになった。例えば生物源炭酸塩堆積物の続成変質の同位体化学的追跡もその一つである。

筆者らの南西諸島における炭酸塩の同位体化学的研究も、古水温と同時に石灰岩の形成過程における各種炭酸塩堆積物の変化を同位体組成の面から追跡することを目的の一としている。ここでは、生物源炭酸塩内の同位体比の変動を生態学的に検討するほかに、すでに続成変質に伴う放射性元素の溶脱、富化現象を観察している試料 (SAKANOU, KONISHI & KOMURA, 1967; 小西, 1967b) を用いて、続成変質に関与した水や bicarbonate の起源について同位体化学の立場から考察した結果をあわせて報告する。

なお本研究の実験開始に当って検討した分解法・測定精度・試料の前処理法など主として実験上の諸問題については別に報告済なので本論文では割愛した。(中道修・小西健二・酒井均, 1969)。本論に入るに先立ち、岐阜県下二畳系炭酸塩岩の同位体分析結果を出版前に引用することを快諾された大崎進(名大・地球科学)と、南西諸島産ホタテガイ化石の同定をして下さった鎮西清高(東大・地質)の両氏に御礼申し上げる。

* Carbon and oxygen isotope ratios in some fossil pelecypods and corals from Nansei-shoto (Ryukyu Islands) and Taiwan (Formosa)

** Hitoshi SAKAI 岡山大学温泉研究所

*** Kenji KONISHI, Osamu NAKAMICHI 金沢大学理学部地学教室

炭酸塩鉱物の酸素同位体化学

UREY (1947) が理論的に可能とした同位体温度計には、炭酸塩・磷酸塩・シリカ(石英)あるいは硫酸塩と海水との間の同位体交換平衡がある。炭酸カルシウムについては、次式の交換反応が適用できるが、磷酸塩でも同じ原理で、また磷酸・硫酸の相手陽イオンをCaと限る必要もない。



$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ in calcite}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ in H}_2\text{O}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$= R_{\text{calcite}} / R_{\text{water}}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}^*} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{‰} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\ln \alpha_{\text{water}^{\text{calcite}}} \doteq \delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\doteq \left(\frac{1}{3} \right) \ln F^{\text{calcite}} - \ln F^{\text{water}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\doteq (A/T^2) (k_0^{\text{calcite}} - k_0^{\text{water}}) \quad \dots\dots\dots(5)$$

α , $\ln \alpha$ は略完全に温度のみの函数であり、 $\ln \alpha$ の温度依存性(温度スケール)と実測値から、水温を推定するわけである。上記4種の温度計の中でも、炭酸塩法 (EPSTEIN et al., 1953) は最も研究され普及もしているが、磷酸塩法は TUDGE (1960) が三フッ化臭素法による磷酸塩の分解法・酸素抽出法を発表してから技術的にはじめて可能となり、LONGINELLI (1965) による、いくつかの結果が報告されている。それによれば甲殻類を用いた磷酸塩法は水温計として、略満足すべきであり、磷酸塩骨格の形成が、磷酸と海水の間の同位体交換平衡達成下に、行われたらしいことが示されている。ただ磷酸法では、現在フッ素化合物の使用が免れぬ故、炭酸塩ほど普及するには時間を要しよう。

一方、硫酸についても、近年 RAFTER (1967), LONGINELLI と CRAIG (1967) らの研究があり、それによれば、海水中の SO_4^{2-} と水の間には平衡が達成しておらず、また HOERING と KENNEDY (1957) の実験によれば、常温で海水中の SO_4^{2-} と水の間の同位体交換速度は非常に遅く、約100年の半減期をもつことが推定されている。また、たとえ平衡が成立していても試料を得る上の困難を考えると余り適当な温度計といえないようである。**

シリカはハイドロシリカ式(オパール)のものが先ず沈澱し、続成作用により石英ないしクリストバル石化すること、試料の分解・酸素の抽出が、磷酸と同様に厄介であることのほか、最近の MOPPER & GARLICK (1968) の研究によると、やはり堆積後に海水との同位体交換が行われるため、表層水の温度計としては適していない。

なお磷酸法につき疑問として残るのは、P-O 結合は S-O 結合に比べ、より強固であると思われるのに、磷酸では交換平衡が成立し、硫酸では非平衡にある点で、1)磷酸濃度

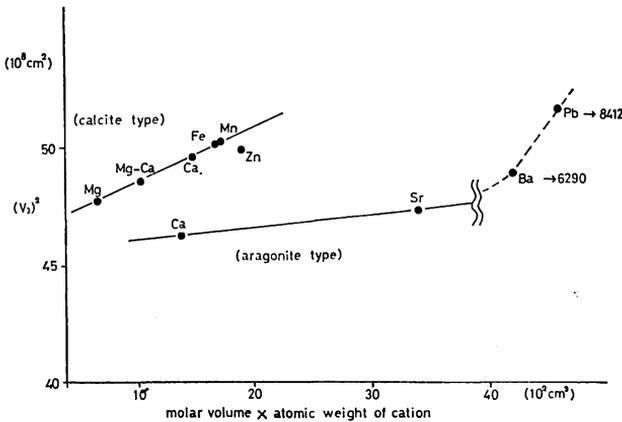
* 本論文では第7図以外はPDBに換算してある。

** 硫酸塩は水温計としては不適当とみなされるが、石膏、硬石膏、などの蒸発残留岩や熱水成鉱床の続成変質に関連した問題を研究する上では炭酸塩同様に貴重な情報を提供してくれよう。

が小さいことによる無機的な交換反応機構の差によるものか、2)生物体謝機構の過程による差か、あるいは、3) LONGINELLI の結論が誤っているのか、なお検討を要しよう。

さて、前出の同位体分離定数の対数 ($\ln \alpha$) は、式(4)の示す様に、方解石および水に特有の同位体化学的性質、換言すれば、これらの物質の ^{18}O に対する affinity, f の差で表わすことが可能である。 f は統計力学的量で reduced partition function ratio と呼ばれ、近似的には問題の物質中で酸素が結合されている力の強さに比例する量である。

炭酸塩の結晶中で酸素は CO_3^{2-} 内で炭素原子に共有原子価によって強固に結合されているとともに、金属イオンからの静電的な力、即ち結晶場の中にも置かれているわけで、従って金属イオンの種類が異れば当然 f も異なる筈である。酸素に働く力の強さは、簡単なモデル計算によれば、モル容積と金属イオンの重量の積に比例する筈である。ADLER & KERR (1963) の資料を用いると、第1図に示した如く、この関係は明瞭である。ただ



第1図 炭酸塩鉱物の同位体化学的性質の関係

し、この図の横軸はモル容積×金属イオンの質量で、結晶のルーズさを表現する量といえる。また、縦軸は各種炭酸塩の結晶中における炭酸イオンの赤外振動スペクトルの一つ (V_3) を波長 (ミクロン) の二乗の単位で示したもので、これは酸素に働く力の強さに比例する量と考えられ、下に行くほど振動エネルギーが増加する。即ち酸素に働く力が増加することを示す。従って図の下の方にある鉱物に ^{18}O が濃縮することになる。

興味あることは、方解石型では、マグネサイト・ドロマイト・方解石の順で、 ^{18}O 含量が減少すること、また同じ CaCO_3 でもアラレ石は方解石より、 ^{18}O に対する affinity が強いことで、このことは樽谷・CLAYTON (1967) の実験によっても略証明されている。

一方 UREY ら (前出) は古代水温計を、現生のアラレ石分泌貝類を用いて作り、実際の化石試料としては、もっぱら方解石 (ことに低Mg方解石) 分泌動物の骨格を用いている。これはアラレ石や高Mg方解石が不安定で、続成変質の結果、容易に低Mg方解石に変化し、isotopic record を失うと考えられるからであるが、もし上記の考察が正しいとすれば

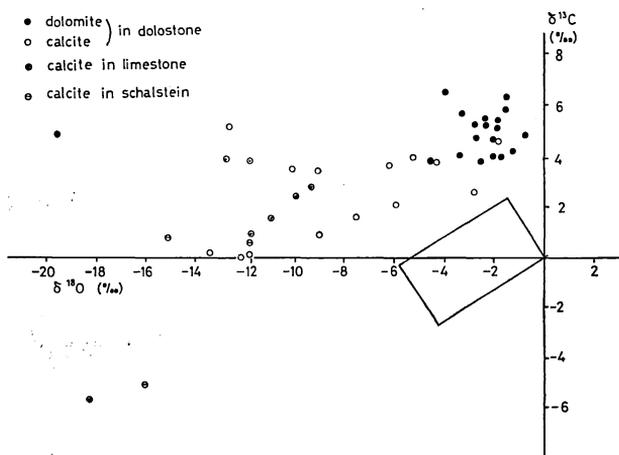
ば、結晶構造の差による補正が必要であろう。樽谷・CLAYTON の実験によれば25°Cでアラレ石は方解石より約0.6%ほど重く、したがって、この値が正しいとすれば、25°C付近でアラレ石温度計は、方解石温度計より約2°Cほど低い温度を与えていることになる。

従来の報告を検討してみると、同一産地（従って一応同一生息環境と堆定）産二枚貝化石で、方解石型の *Chlamys*, *Ostrea* に比べ、アラレ石型の *Glycymeris* が2~3°C低い古水温を示す (DORMAN & GILL, 1959) 例がある。また同じ個体の貝殻で内層と外層が、それぞれアラレ石と方解石と異った鉱物種からなる場合の同位体比を *Chama* と *Spondilus* につきみるとアラレ石の内層と方解石の外層の間の差は、それぞれ0.54%と0.61%で、略予想値とあう。しかし *Mytilus* や *Atrina* の場合はその逆の関係が成立つ様でなお検討を要する (KEITH, ANDERSON & EICHLER, 1964)。

続成変質に伴う同位体比の変動

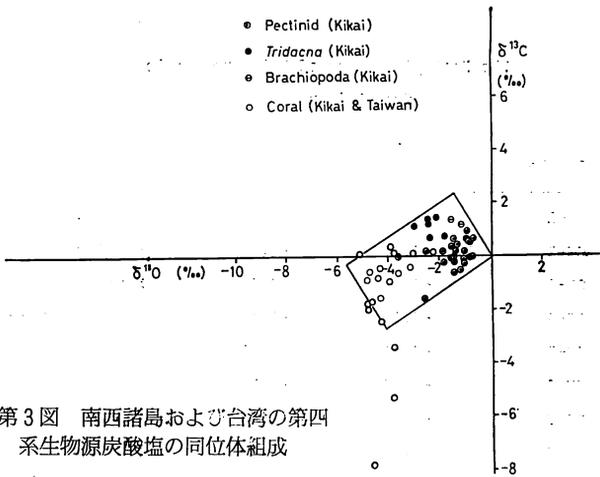
化石生物の硬組織を用いて古生態学的情報を得ようとする場合、化石試料が死後現在にいたる間に蒙った続成変質の影響の評価が必要不可欠である (小西, 1967a)。

そこで海成炭酸塩岩の同位体比が続成変質の過程でどの様に変化するか、ここでは南西諸島および台湾の第四系と岐阜県美山（舟伏）地区の二疊系の対照的な二つの例にもとづいて説明することとする。



第2図 岐阜県美山（舟伏山）地区二疊系炭酸塩岩中のドロマイトおよび方解石の同位体組成（大崎, 1969）

二疊系の炭酸塩岩は、紡錘虫化石も保存する“未変成”ないしは、“弱変成”のもので、ドロマイトだけか、ドロマイトおよび方解石からなる白雲岩と、方解石だけからなる石灰岩である。測定結果を図示したものが第2図で、図中直線でかこんだ範囲は後述の南西諸島および台湾の第四系海成生物源炭酸塩のうち非変質のもの同位体比のしめる部分（第



第3図 南西諸島および台湾の第四系生物源炭酸塩の同位体組成

3図;第1および2表)で Bermuda (Gross, 1964) Bikini, Eniwetok (GROSS & TRACEY, 1965) などのものそれともよく一致する。dedolomitization といった現象も知られているが、一般にドロマイトは化学的にも inert な鉱物故、同位体交換に対する抵抗性も高いと予想され、したがってもしドロマイトが方解石なりアラレ石の堆積時あるいは堆積時に近い時期の続成作用により形成されれば、その際の同位体比の記録は保存され易い。

第1表 喜界島第四系産さんご化石の同位体組成

The Isotopic Ratios of Pleistocene and Holocene Corals
from Kikai-jima

Sample	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$	Localities
CK-1	-5.15	+0.03	W. of Araki (H)
CK-2	-4.93	-1.83	Komiya (H)
CK-3	-3.96	-0.94	SW of Nakazato (H)
CK-4	-3.33	-0.41	NW of Araki (P)
CK-5	-3.17	+0.06	N. of Kamikatetsu (P)
CK-6	-4.69	-1.65	" "
CK-9*	-4.78	-7.91	NW of Shiomichi (P)
CK-10*	-3.74	-3.36	NE of Shiramidzu (P)
CK-11	-3.97	+0.33	SW of Nakazato (P)
CK-12*	-3.93	-5.33	SW of Nakazato (P)
CK-13	-2.44	+0.20	N of Araki (P)

* Calcitized (See Text-fig. 4)

(Refer to Konishi, 1967 for the detailed description of localities.)

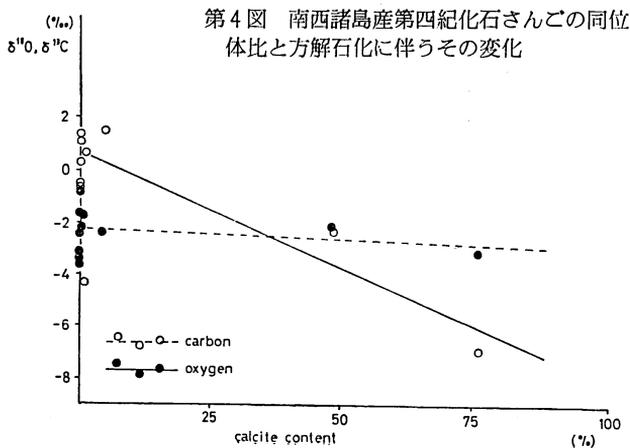
第2表 台湾沖積統産さんご化石の同位体組成

The Isotopic Ratios of Holocene Corals
from Taiwan

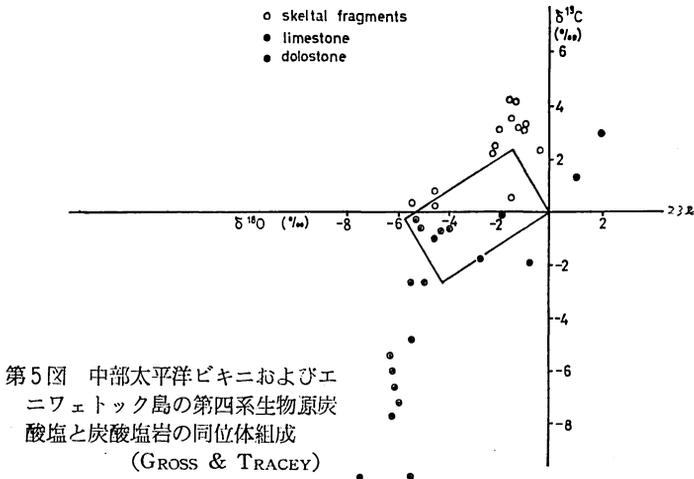
Sample	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	Locality
CT-1	-4.94	-0.92	Hualien
CT-2	-4.49	-0.89	Kenting
CT-3	-4.40	-0.50	Kenting
CT-4	-4.39	-2.44	Shih-nui-Chiao
CT-5	-4.86	-0.11	Shih-nui-Chiao
CT-6	-4.36	-0.70	Taitung
CT-7	-3.69	-0.66	Fengchang
CT-8	-3.77	-0.04	Fengchang
CT-10	-1.47	-3.17	Shih-nui-Chiao

(Refer to Konishi, Omura & Kimura, 1968 for the further description of the localities)

さて、岐阜県下の二畳系の炭酸塩岩の場合は $\delta^{18}\text{O}$ 値のパラッキが $\delta^{13}\text{C}$ のそれに比べ著しい点に特徴がある。これは恐らくは ^{13}C の乏しい地表水（ことに bicarbonate 含量の少い）による交換反応の結果と思われる。一方喜界島の第四紀珊瑚化石につき $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を方解石化の程度に対応させて調べた結果は、第4図と第1表に示した通りで、方解石化に伴い $\delta^{18}\text{O}$ はほとんど変化が認められないのに対し、 $\delta^{13}\text{C}$ は ^{12}C の富化の傾向



が認められる。この様な続成変質における oxygen isotope shift に対し, carbon isotope shiftが著しく大きい事実は, Eniwetok, Bikini (GROSS & TRACEY, 1955; 第5図), またBermuda (Gross, 1964) などでも認められる処で, 続成作用に関与する水が周囲の海水と略同じ同位体比をもつことと, 生物源炭素の bicarbonate イオンによる寄与が激しいことを示唆し, 大洋中の孤立したさんご島における炭酸塩岩の続成作用の特徴とも考えられる。何れにせよ岐阜県下の二畳系の例と対照的な isotopic shift を示す点が注目される。



第5図 中部太平洋ビキニおよびエニウェトック島の第四系生物炭酸塩と炭酸塩岩の同位体組成 (GROSS & TRACEY)

ドロマイトが, 一般に比較的高い $\delta^{18}O$ や $\delta^{13}C$ を示すことについては, 1) 蒸発作用に伴う高塩度水との反応でできたとする (例えば GROSS & TRACEY, 1965; BERNER, 1965) か, 2) 生物源炭酸塩中で石灰藻のそれは一般に $\delta^{13}C$ が大であるので, ドロマイトの主部は藻類を起源とするのではないか, (CRAIG, 1953)* あるいはこの両者の結果ではないかなどといわれてきている。美山地区二畳系の白雲岩中でドロマイトと共存する方解石, あるいは白雲岩と接し産する石灰岩中の方解石もドロマイトに対し, ^{18}O の濃縮がみとめられる。しかしここでは本論と関係がないのでドロマイトの成因については不問とする。

軟体動物貝殻内の同位体変化と生態

地層中に保存される化石貝殻の同位体比より, その地層の堆積した古水温を推定することは, 古気候, 古海流をたはじめ地史学上の課題として重要であるが, 化石貝殻中に, 生長

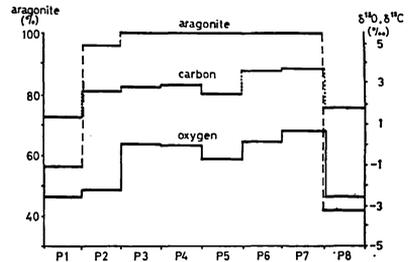
* 藻類起源のアラシ石はことに ^{13}C の濃縮が知られている (KEITH & WEBER, 1965)

を通じ記録されている同位体比の変動を知ることは、生息水温をはじめ、過去の生物の生態を知る上に役立つのみならず、現生生物でも、生長を通じ生息水温をかえる游泳性で、自然環境下の観察も困難で、飼育も不成功に終わっている場合の生態を知るのに役立つ(ERCHLER & RISTEDT)。ここでは底着棲二枚貝であるが、沖縄県久米島具志川村大原大原石灰岩産シャコガイ (*Tridacna maxima*) をえらび測定を行い興味深い結果を得たので以下報告する。

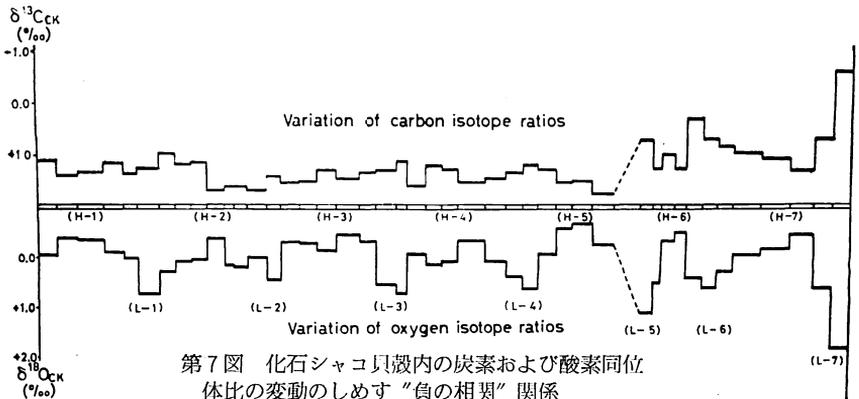
同試料をえらんだ理由は、貝殻が7cmと厚く、続成変質した部分の分離が容易な点と、底着生息する水深が浅いため表層水温を指示すると考えられたからである。第6図に示された如く、貝殻の上面および下面から方解石化が進んでいるが、内部はアラレ石のままであることは、X線粉末回折法でも確認されている。後述の如く、貝殻内には生長の年周期を示すと思われる生長線が内層にも外層にも認められる(BONHAM, 1965)。

方解石化に伴う酸素・炭素同位対比の変化は、第6図に示された通りで、上・下の方解石化した部分が $\delta^{18}\text{O}$ についても著しく負側に移動している点は、上述の喜界島産さんご化石の場合と異なり、局所化された小環境内での例外的な現象と解せよう。

次に、アラレ石100%の部分から示す同位体変動を、さらに細かに検討するために、アラレ石部を生長方向に0.5~1.0mmの間隔でヤスリで削り、45の試料をつくり、それぞれの $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{13}\text{C}$ を測定した(第7図)。この図でみると、7回の高水温(負相)と低水温(正相)がよみとられ、季節変化が明瞭に記録されており、これは貝殻内の第一次構造とも調和的である。ただし



第6図 化石シャコ貝殻の方解石化に伴う同位体比の変化



第7図 化石シャコ貝殻内の炭素および酸素同位体比の変動のしめす“負の相関”関係

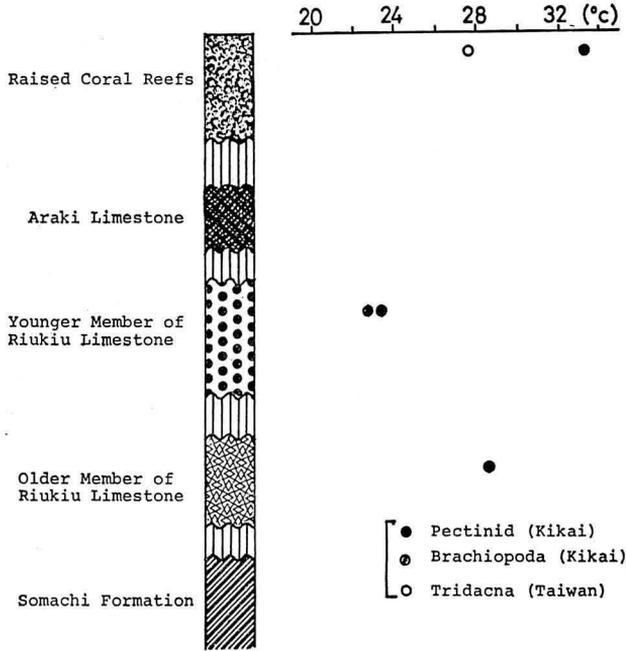
量的には負相が遙かに多い。両相間における $\delta^{18}\text{O}$ の最大変化率は約 2.5% で、貝殻分泌水温の変化範囲に概算して、約 11°C ということが出来る。一方平均値 (Weighted mean average) としては 26.0°C が得られる。処で、この図で興味あることは、 $\delta^{13}\text{C}$ が $\delta^{18}\text{O}$ の変化と、ほぼ“負の相関”を示すことである。UREY et al. (1951) は belemnites について同様な測定から、 $\delta^{13}\text{C}$ は何等規則的な変化を示さないと結論しているが、本例の様な関係が成り立つ可能性がある。上記の“負の相関”の原因として、第1にシャコガイ自身の代謝の季節変化によって、同位体の分配機構が変化する (vital effect) か、KEITH ら (1964) の推論する様に、季節による動物の食性 (feeding habits) の変化の影響によることが考えられる。第2の解釈は、原因を貝殻形成時の extrapallial fluid 以外の“外部”の溶液の組成の変化に求めるもので、例えば次の様なことが考えられる。日射時間も長く、照射量も多い夏期には、冬期に比べ、付近に生育する底生ならびに浮游生植物の光合成の活動度が著しくなるため、付近の海水中から ^{12}C が速く抽出固定される。従って海水中の bicarbonate は ^{13}C が富化される。一方 $\delta^{18}\text{O}$ は海水との交換反応によって一定に保たれる筈である。光合成に伴う炭素の同位体効果は PARK & EPSTEIN (1961) による陸生植物 (トマト) の研究後、海生藻類についても同様の結果が得られている。また緑色鞭毛虫類とカキでつくられる群集からなる閉水域内の海水中の $\delta^{18}\text{O}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の経日変化をもとめた結果、光合成の行われる昼間に、 ^{13}C が約 5% 海水中に濃縮することが観察されており (PARKER, 1964)、上記の推論を支持する。

さらにシャコガイの場合、重要なことは、その外套膜縁に造礁珊瑚内同様、藻類 Zooxanthellae が共生することで、おそらくは、上記の ^{13}C の富化を促進する役割を果たす可能性が強い。KEITH ら (前出) は共生藻類の知られていない腹足類 *Strombus* でも類似した関係を認めている故、同藻類の存否は、問題の“負の相関”の直接の原因ではないかも知れぬが、共生藻類の影響を評価するため、同一環境下で生育したシャコガイと *Pinctada* (共生藻類を欠く) の比較を現在行っている。

第四紀古水温指示者としての軟体動物

南西諸島の第四系諸層準における古水温測定は、同地方の造礁性さんごの発達条件、第四紀後葉における古水温変化をはじめ種々の問題とも関連して興味ある課題である。この目的にかなった試料として、南西諸島の第四系産二枚貝 (*Tridacna*, *Pectinids*) と腕足貝化石をえらび測定した結果が第3表に示されている。喜界島では、層位学的方法で区分された4つの層準のうち最も古いものを除いた3つにつき、 ^{14}C 、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 、あるいは $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 法による年代測定値が求められており、(小西, 1967b)、一方炭素・酸素同位体測定試料は4つの層準のうち3つより得られている。同島の場合琉球石灰岩新期部層からの試料が *Pectinids* 5種 (*Gloripallium pallium*, *Chlamys* (*Anachlamys*) *reevi*, *Amusium japonicum*, *Pecten byoritsuensis*, *Pecten* sp.) 23個体に腕足貝1種 (*Kikaitheyris hanzawai*) 2個体であるのに対し、琉球石灰岩旧期部層と隆起珊瑚礁を代表する試

料数がともに1個体と、各層を代表する試料数に偏りがあり、未だ予察の段階にあるが、古水温変化は第8図の如く示せよう。ただし海水の $\delta^{18}\text{O}$ の補正は一応無視した値である。



第8図 喜界島の第四系生物源炭酸塩（軟体動物と腕足動物）の酸素同位体比よりもとめた第四紀後葉の水温

る。

新时期層の古水温は腕足貝より求めた値もホタテ貝のそれもほぼ等しい。この様にして得られた同部層の古水温を、対比可能な他島の地層（久米島大原石灰岩 TU-1、沖縄島南部読谷石灰岩 TO-1、伊是名島屋ノ下石灰岩 TI-1）のそれと比較すると、アラレ石効果を補正してもなお $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 低温となる。これは前者が緯度にして 2° ほど北にあるというほかに、岩相ならびに生相解析にも示される如く喜界島の琉球石灰岩の主部が他島の地層にくらべ深い堆積相からなるため、同島内における琉球石灰岩と隆起珊瑚礁の間の古水温の比較からも明らかである。問題の地層のしめす年代を報告者の考えるごとく Riss-Würm 間氷期とせず intra-Würmian interstade とする意見も出されており、同層内の詳しい解析が続けられている。

なお後氷期 5000 年頃の台湾南西端恒春鎮山海里の“懇丁介層”相当層 (KONISHI et al., 1968, p.215-216) 産 *Tridacna* sp. 6 個体の平均値として $+2.39$ を得た (第4表)。

第3表 喜界島産軟体動物ならびに腕足動物化石の同位体組成とそれより推定される古水温

species	locality		$\delta^{18}O \text{ ‰}$	T °C	$\delta^{13}C \text{ ‰}$
Raised Coral Reefs					
<u>Pecten</u> sp.	Shiramizu	08-10	-3.59	33.2	-0.01
Younger Member of the Riukiu Limestone					
<u>Pecten</u> (<u>Aequiptecten</u>) <u>reevei</u>	Kamatetsu-2	04-24	-0.70	19.6	+0.57
"	"	04-25	-0.96	20.7	+0.53
"	"	04-26	-0.74	19.8	-0.03
"	Kamatetsu-3	04-17	-1.46	23.1	-0.09
"	"	04-19	-1.63	23.9	-0.04
"	"	04-20	-1.44	23.0	-0.24
"	"	04-21	-2.59	28.6	+0.13
"	"	05-32	-1.20	21.9	-0.57
"	Heikemori	06-18	-1.37	22.6	+0.49
"	Araki	08-03	-1.39	22.8	+0.16
"	"	08-04	-0.77	19.9	+0.38
<u>Amusium japonicum</u>	Kamatetsu-2	05-03	-0.92	20.6	+0.95
"	Kamatetsu-3	04-18	-1.66	24.0	+0.37
"	"	05-25	-1.01	20.9	+0.11
"	"	05-26	-1.47	23.1	+0.62
"	Miyaharayamamatsu	04-12	-1.83	24.8	-0.30
<u>Pecten</u> (<u>Notovola</u> ?) sp.	Kamatetsu-1	05-07	-1.89	25.2	+0.18
"	Miyaharayamamatsu	04-11	-1.09	21.4	+0.16
<u>Gloripallium pallium</u>	Kamatetsu-2	04-27	-1.42	22.9	-0.64
"	Kamatetsu-3	06-12	-1.02	21.0	-0.39
<u>Pecten byoritsuensis</u>	Oasado	07-07	-0.80	20.0	-0.16
<u>Kikaithyris hanzawai</u> (Brachio.)	Kamatetsu-2		-1.18	21.8	+1.15
"	"		-1.54	23.5	+1.34
Older member of the Riukiu Limestone					
<u>Pecten</u> sp.	Hyakunodai	04-01	-2.58	28.5	-1.64

第4表 南西諸島および台湾産シヤコ貝化石の同位体組成とそれより堆定される成長水温

The Isotopic Ratios and Growth Temperatures of *Tridacna*
from Taiwan and Ryukyu Islands

Sample	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$T\text{ }^{\circ}\text{C}$	Locality
TT-1	-2.12	+2.70	26.2	Shanhaili, Taiwan
TT-3	-2.46	+1.19	26.9	"
TT-4	-3.05	+1.05	30.9	"
TT-5	-2.40	+0.58	27.6	"
TT-6	-2.47	+1.27	28.0	"
TT-7	-1.87	+0.69	24.9	"
Average TT	-2.39	+1.01	27.6	"
TI-1	-1.55	+1.35	23.6	Izena-jima
TM-2	-1.89	+1.87	25.2	Miyako-jima
TO-1	-1.74	+1.15	24.4	Okinawa-jima
TU-1	-2.08*	+1.21*	26.0	Kume-jima

* Weighted average of the seasonal variations over 7 years.

水温にして27.6°Cだが、緯度で6.5°も北の喜界島の隆起珊瑚礁よりも可成低温を示す。はたして local にこの様なことが存在したか他方面からの検討を要しよう。

何れにせよ、第3図にみる如く、*Tridacna*, pectinids 腕足動物は、何れも $\delta^{18}\text{O}$ の限られた範囲に入り、海水組成について未補正の温度で表現すれば、約25±5°C位となる。一方、さんごは、上記三者に比べ、高温測にずれた $\delta^{18}\text{O}$ を示し、従来指摘されている様な非平衡系の可能性を示す。また生物のグループ別による $\delta^{13}\text{C}$ の差は一見、有意のようで、この図から

$$\delta\text{C } Tridacna \sim \delta\text{C } brachiopods > \delta\text{C } pectinids \approx \delta\text{C } corals$$

が読みとれる。GROSS & TRACEY (1965) の報告を参考にすると、algal balls をはじめとする藻類は *Tridacna* より重いと堆論される。なおこの様な平衡—非平衡の問題、 $\delta^{13}\text{C}$ の生物の種類による差といった点は、石灰岩・白雲岩の同位体化学的研究や生物の代謝機構の研究の上からも興味ある課題であるが、紙面の都合上、ここでは割愛させて頂く。

む す び

以上述べて来たことは、次の様に要約されよう。

- 1) 炭酸塩の同位体温度スケールに対する結晶構造の影響を考察すると、アラレ石と方解石を同一視することは危険で、試料の鉱物学的吟味が必要である。
- 2) 浅海成石灰岩の続成変質過程は、同位体組成より、炭素に比べ酸素の軽化の著しい陸

水～淡水下での“大陸型”と、酸素に比べ炭素の軽化の著しい大洋中の“孤島型”の二型を識別しうる。

3) シャコガイ・ホタテガイ・腕足動物の化石試料から、南西諸島喜界島付近の第四紀後葉の水溫変化をもとめると第8図の如くなる。

4) 用いた試料のうち、造礁生物の一つである *Tridacna maxima* の貝殻内には、炭素および酸素の同位体比に関し、“負の相関”関係がみとめられ(第7図)、その要因として、共生藻類(Zooxanthellae)の存在による可能性が考えられる。この様に生物硬組織内同位体比の研究は、古水溫測定のほか、生物の生理、生態学的検討にも役立つ。

引用文献

- ADLER, H. H. & KERR, P. F. (1963), Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates. *Amer. Min.*, vol. 43, p. 124-137.
- BERNER, R. A. (1965), Dolomitization of the mid-Pacific atolls. *Science*, vol. 147, p. 1297-99.
- BONHAM, K. (1965), Growth rate of giant clam *Tridacna gigas* at Bikini atoll as revealed by radioautography. *Science*, vol. 149, p. 300-302.
- CRAIG, H. (1953), The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 3, p. 53-92.
- DORMAN, F. H. & GILL, E. D. (1959) Oxygen isotopes paleotemperature measurements on Australia fossils. *Proc. Royal Soc. Victoria*, vol. 71, p. 73-93.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H. A. & UREY, H. C. (1953), Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 64, p. 1315-1326.
- GROSS, M. G. (1964), Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. *Jour. Geol.*, vol. 72, p. 170-194.
- GROSS, G. & TRACEY, J. Jr. (1965) Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok atolls. *Science*, vol. 151, p. 1082-1084.
- HOERING, T. & KENNEDY, J. W. (1957) The exchange of oxygen between sulfuric acid and water. *Jour. Amer. Chem. Soc.*, vol. 79, p. 56-60.
- KEITH, M. L. & WEBER, J. N. (1965), Systematic relationships between carbon and oxygen isotopes in carbonates deposited by modern corals and algae. *Science*, vol. 150, p. 498-501.
- KEITH, M. L., ANDERSON, G. M. & EICHLER, R. (1964), Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and freshwater environ-

- ments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 28, p. 1757-1736.
- 小西健二 (1967a) 生物源炭酸塩と続成作用, 「堆積学に関する諸問題」日本地質学会ほか連合学術大会討論会資料 p. 94-100.
- 小西健二 (1967b) 太平洋域周縁相礫性石灰岩の年代測定と地殻変動率, 第四紀研究, vol. 6, p. 207-223.
- KONISHI, K., OMURA, A., & KIMURA, T. (1968), $^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ ages of some Late Quaternary coralline limestones from southern Taiwan (Formosa). *Geol. & Palaeont. Southeast Asia*, vol. 5, p.322-340 (Univ. Tokyo Press, Tokyo).
- LONGINELLI, A. (1965), Oxygen isotopic composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature*, vol. 207, p. 716-719.
- LONGINELLI, A. (1966), Ratios of oxygen-18: oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature*, vol. 211, p. 923-927.
- LONGINELLI, A. (1968), Oxygen isotopic composition of sulphate ions in water from thermal springs. *Earth Plan. Sci. Letters*, vol. 4, p. 206-210.
- LONGINELLI, A. & CRAIG, H. (1967), Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and saline lakes. *Science*, vol. 156, p. 56-59.
- McCREA, J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 18, p. 849-857.
- MOPPER, K. & Garlick, G. D. (1963), Isotope fractionation between biogenic silica and ocean water (abstract). *Trans. Amer. Geophys. Union*, vol. 49, n. 1, p. 336.
- 中道 修・小西健二・酒井 均 (1969), 生物源炭酸塩硬組織中の酸素・炭素同位体比の測定に関する若干の考察, 質量分析, vol. 17, p. 500-508.
- 大崎 進・小穴進也 (1969), 本邦古生代ドロマイト岩の炭素および酸素安定同位体比, 日本化学会第22年会 (1969年) 講演予稿集Ⅱ (03402), p. 654.
- PARK, R. & EPSTEIN, S., (1960), Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 21, p. 110-126.
- PARKER, P. L. (1964), The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay. *Geoch. Cosmoch. Acta*, vol. 28, p. 1155-1164.
- RAFTER, T. A. (1967), A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope radiation measurements. *New Zealand Jour. Sci.*, vol. 10, p. 493-510.
- SAKANOE, M., KONISHI, K. & KOMURA, K. (1967), Stepwise determinations of thorium, protactinium and radium isotopes and their applications in geochronological studies. *Radioactive dating and methods of low level counting (I.A.E.A.)*, Vienna, p. 313-329.
- 樽谷俊和 & CLAYTON, R. N., (1967), Oxygen isotope fractionation between

calcium carbonates and water (abstract). 地球化学討論会演旨 B-25

- TUDGE, A. P. (1960), A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate. Its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 18, p. 81-93.
- UREY, H. C. (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.*, 1947, p. 562-581.
- UREY, H. C., LOWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S. and MCKINNEY, C. R. (1951), Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the southeastern United States. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, vol. 62, p. 399-416.

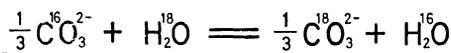
水温変化と酸素同位体比*

堀部純男** 大場忠道*** 新妻信明***

I 緒 言

UREY (1947) は種々の分子間における同位体の分配に関して熱力学的考察を行い、分子間の同位体分離を理論的に算出した。彼は酸素の安定な同位体 (O^{16} , O^{17} , O^{18}) のうち、重酸素 (一般には O^{18} を意味する) が水と炭酸イオンとの間では炭酸イオン中に多く存在すること、また、その存在の程度が温度によって変化することを示し、炭酸塩中の重酸素濃度の値が地質学的温度計に成り得る可能性のあることを指摘した。その後、UREY 門下のいわゆるシカゴグループの人達によって炭酸塩温度計法に伴ういくつかの基礎的問題が次々に解決され (McKINNEY ら, 1950; McCREA, 1950; EPSTEIN 1953), かなりの精度で古水温の推定ができるようになった。

生物が炭酸カルシウムを分泌して殻を形成する時、その殻の炭酸カルシウムは水の中の炭酸イオンが周囲の水と平衡状態のもとで取り入れられて作られるものである。すなわち、炭酸イオンと水分子の間で酸素の同位体交換反応が平衡状態に達している時、重酸素は質量の最も大きい分子 ($C^{18}O_3^{2-}$) に選択的に濃集する (第1図)。それは各分子の振動エネルギーがこの系の全自由エネルギーを最小にするように同位体の分配を支配するからである。その分配される割合 (平衡定数, K) は温度により異なり、温度が高くなる程



$$K = \frac{(C^{18}O_3^{2-} / C^{16}O_3^{2-})^{1/3}}{H_2O^{18} / H_2O^{16}}$$

Workers	K at 0°C	K at 25°C	$\frac{\Delta k}{\Delta T} / ^\circ C$
Epstein (1951)	1.025	1.021	0.000196
Urey et al. (1951)	1.022	1.018	0.000176
Thorley (1961)	1.018	1.014	0.000152

第1図 炭酸イオンと水との間の酸素原子の交換反応, 平衡定数とその温度変化

1に近づく。その平衡定数の温度勾配は理論的にいくつか報告されている (第1図)。このことから、炭酸塩からなる生物遺骸に含まれる重酸素濃度を0.1パーミルまで正確に測定すれば、その生物が生息していた当時の水温を0.5°Cの精度で求めることができる。しかし、理論的に算出されたそれらの温度勾配は、酸素同位体を含む分子の振動エネルギーが正確に判っていない現在、近似的な値である。したがって、炭酸塩温度計法によって古水温を求めるには、実験的に炭酸塩中の重酸素濃度と温

* Relationship between water temperature and oxygen isotopic ratio

** Yoshio HORIBE 東京大学海洋研究所海洋無機化学教室

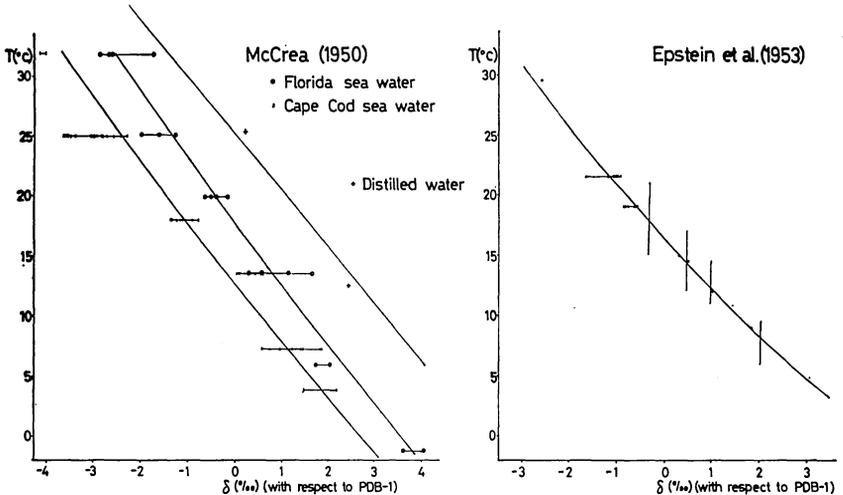
*** Tadamichi OBA, Nobuaki NIITSUMA 東北大学理学部地質学古生物学教室

度との関係（温度スケール）を求め、それに基づいて決定しなければならない。

II 従来の温度スケール

炭酸塩中の重碳酸濃度と温度との関係は McCREA (1950) や EPSTEIN ら (1953) によって求められたが、現在では後者の温度スケールが広く使われている (EMILIANI, 1966; BOWEN, 1966)。

McCREA (1950) は蒸留水および海水 (Cape Cod および Florida 沖から採取した海水) を溶媒として炭酸塩を無機的に合成し、それぞれ温度スケールを得た (第2図)。しかし、



第2図 従来の温度スケール

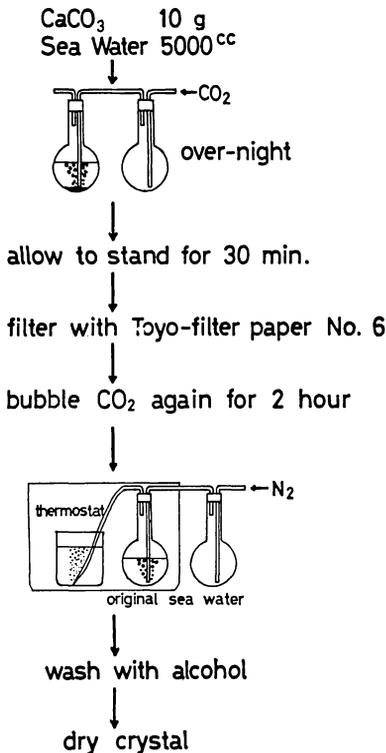
彼が用いた海水は塩分濃度がそれぞれ著しく異なる (Cape Cod, $S=32.2\%$; Florida 沖, $S=36.7\%$)。また、海水の重碳酸濃度の報告がなされておらず、Cape Cod の海水の重碳酸濃度を平均海水のそれより 0.75 パーミル低いと仮定しているに過ぎない。また、同一温度で合成した炭酸塩中の重碳酸濃度の測定値にはばらつきが大きく (平均 0.65 パーミルのばらつき)、しかもその原因についてはよく判っていない。

一方、EPSTEIN ら (1953) は生育温度が判っている生物の炭酸塩の殻を使って温度スケールをさらに検討した (第2図)。しかし、彼らの測定のうち恒温槽で成長した貝殻に基づくものはわずかに3件 (19°C , 21.5°C , 29.5°C) に過ぎず、他の大部分は季節による温度変化が $5^{\circ}\text{C}\sim 6^{\circ}\text{C}$ もある場所に棲む貝殻から得られたものである。EPSTEIN らが得た温度スケールの勾配は McCREA (1950) が求めたものと異なる。

以上のように、従来の温度スケールには種々の問題点が含まれていた。

Ⅲ 炭酸カルシウムの合成実験

筆者らは前節で述べた問題点を再検討し、より正確な温度スケールを求めるために、次のような炭酸カルシウムの合成実験を行った。合成方法は北野(1962)に従って、海水*および蒸留水を使ってそれぞれ無機的に行った(第3図)。



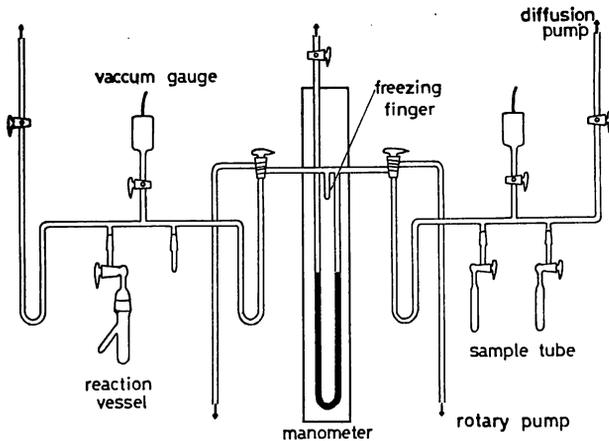
第3図 炭酸カルシウム合成手順

約5ℓの海水(または蒸留水)に特級の炭酸カルシウム試薬10gを懸濁させて、24時間炭酸ガスを流して炭酸カルシウムに過飽和な炭酸塩—重炭酸塩溶液を作った。この溶液を30分間放置した後、上透み液500ccをビーカーに取り、東洋ろ紙6番でろ過した。ろ液を望みの温度(±0.1°C)にした恒温槽に入れ、窒素ガスを0.3ℓ/分の割合で流すと、炭酸カルシウムの沈澱を促進し、その温度で酸素同位体平衡に達した炭酸カルシウムを析出させることができた。得られた沈澱物をアルコールでよく洗い、乾燥後デシケーターに入れて保管した。実験は3°Cから30°Cまで約5°C間隔に行った。

Ⅳ 反 応

乾燥した炭酸カルシウムの粉末試料20mgを枝付き反応ビンに取り、その枝ビンには無水リン酸3ccを入れて真空に引いた後、精密恒温槽(25.00±0.01°C)の中で反応させた。発生した炭酸ガスを24時間恒温槽に入れた後、炭酸ガス抽出装置(第4図)にかけて精製分離した。溶媒についても同様に、窒素ガスを流す前後でそれぞれ1cc採集し、それらを恒温槽の中でそれぞれ5ccの炭酸ガスと同位体平衡にした。そして24時間恒温槽に入れた後、炭酸ガス抽出装置にかけた。

* 海水は中部北大平洋(22°00.8'N, 132°07.6'E.)の表層海水(塩分濃度34.8‰)を用いた。



第4図 炭酸ガス抽出装置

反応ビンを取付けた炭酸ガス抽出装置を十分に排気した後、第4図左端のU字管を液体窒素で冷却して、反応ビン中に発生した炭酸ガスを凝縮させ、そこに凝結しなかったガスは拡散ポンプで除去した。次に液体窒素を四塩化炭素・クロロホルム・ドライアイスの混合液に置き換えて、そのU字管に水蒸気を留め、別のU字管を液体窒素で冷却することによって炭酸ガスだけを移動させた。このような操作で炭酸ガスを精製し、マンオメーターで圧力を測定後、サンプル管に移した。

得られた純粋な炭酸ガス試料を UREY-NIER 型の同位体比質量分析計 "PANDORA" (堀部, 1966) にかけて、炭酸カルシウム中の重酸素濃度および溶媒中の重酸素濃度を1試料につき10回づつそれぞれ測定した。測定値はその平均を標準平均海水 (SMOW) の重酸素濃度からの偏差として与えられる。

$$\delta O^{18} = \left(\frac{O^{18}/O^{16} \text{ サンプル}}{O^{18}/O^{16} \text{ SMOW}} - 1 \right) \times 1000$$

(単位: パーミル)

V 結 果

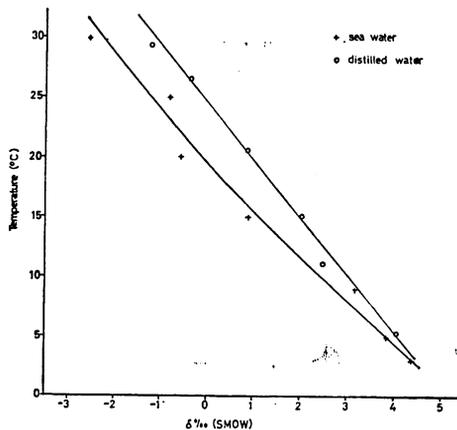
合成した炭酸カルシウム中の重酸素濃度から溶媒中の重酸素濃度 (窒素ガスを流す前後で測定した2回の平均値) の差を求め、各温度についてプロットすると第5図のようになる。その結果、炭酸イオンと水分子との間で酸素同位体平衡が成り立っている時、その平衡定数は温度によって異なり、温度が高い程小さいことがわかった。また、海水と蒸留水を使った場合には、測定値を結ぶ曲線 (温度スケール) は異なり、蒸留水の場合の方が一定温度では常に高い重酸素濃度を与え、温度勾配もやや急であることが判明した。今回

の蒸留水に基く曲線は McCREA (1950) が蒸留水を使って求めたものとよく一致する。一方、海水を使って得られた曲線は、McCREA (1950) が無機的に求めたものより、むしろ EPSTEIN ら (1953) が炭酸塩の遺骸を使って求めた曲線に平行し、それよりわずか 0.5 パーミル濃い重酸素濃度を与えた。しかし、McCREA (1950), EPSTEIN ら (1953), 筆者らの測定値は三者ともかなりのばらつきが見られる。

これらの原因に関して、合成された炭酸カルシウムの電子顕微鏡による観察と X 線回折を行った結果、筆者らが蒸留水を使って合成した炭酸カルシウムはかならず vaterite

から成るのに対して、海水を使って合成したものは calcite と aragonite の混晶から成ることが判明した。また、EPSTEIN ら (1953) が用いたものと同属の炭酸塩の殻を有する生物 (第1表) は aragonite または aragonite と calcite の混晶から成ることも判った。

以上のことから、海水と蒸留水を使って求めた曲線が相互に一致しない原因は炭酸カル



第5図 温度スケール

第1表 現生産貝類の殻の結晶形

学 名	産 地	殻 の 結 晶 形
<i>Haliotis (Nardoites) discus</i> REEVE	宮城県気仙沼	aragonite + calcite
<i>Mytilus edulis</i> LINNÉ	宮城県気仙沼	aragonite + calcite
<i>Labiostrombus japonicus</i> (REEVE)	和歌山県白浜	aragonite
<i>Macoma incongrua</i> (v. MARTENS)	和歌山県串本	aragonite

(東北大学理学部地質学古生物学教室野田浩司氏鑑定による)

シウムの結晶形の相違一すなわち、原子間隔の違いに基く平衡定数の相違一によって説明され得る。同様に、McCREA (1950), EPSTEIN ら (1953), 筆者らが海水を使って求めた曲線が相互に一致せず、また、測定値がばらついている原因は aragonite および calcite の含有率の違いに基くものと考えられる。さらに、それは用いた海水の塩分濃度、(特に Mg²⁺ の含有量) や炭酸カルシウムの沈澱速度の違いによるものと推察される。

今後、炭酸カルシウムの結晶形 (aragonite および calcite) ごとの温度スケールを詳

細に研究する予定であるが、さし当り、筆者らが海水を使って求めた温度スケールに基づいて古水温を推定することにする。

VI 謝 辞

本研究を行うに当り、御助言・御助力をいただいた東北大学理学部地質学古生物学教室の浅野清教授、金谷太郎助教授、東京大学海洋研究所海洋無機化学教室の重原好次助手、小倉信子技官に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- BOWEN, R. (1966), Paleotemperature analysis, *Methods in geochemistry and geophysics*. Elsevier Co., 265 p., 35 text-figs., 26 tabs.
- (1966), Oxygen isotopes as climatic indicators. *Earth Sci. Rev.* vol. 2, no. 3, p. 199-224, 1 text-fig., tab. 1.
- EPSTEIN, S. *et al.* (1953), Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, vol. 64, p.1315-1326, 9 text-figs., 7 tabs.
- 堀部純男 (1966), 軽元素の同位体比測定法. 質量分析, 14巻, 3号, 113-120頁, 7図, 5表.
- (1967), 海洋における安定同位体の二, 三の問題. うみ, 日仏海洋学会誌, 5巻, 1号, 59-66頁, 6図, 3表.
- (1967), 古代海水温度の測定. 第四紀研究, vol. 6, no. 4, 180-185頁, 5図, 1表.
- KITANO, Y. (1962), A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. *Chem. Soc. Japan Bull.*, vol. 35, no.12, p. 1980-1985, 4 text-figs., 4 tabs.,
- and HOOD, D. W. (1962), Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. *Jour. Oceanog. Soc. Japan*, vol. 18, no. 3, p. 35-39, 1 text-fig., 3 tabs.
- 北野 康 (1967), 古代海水の化学組成と温度—貝殻物質からの推定—. 科学, 37巻, 7号, 366-372頁, 11図, 4表.
- McCREA, J. M. (1950), On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 6, p. 849-857, 5 text-figs., 11 tabs.
- McKINNEY, C.R., McCREA, J. M., EPSTEIN, S., ALLEN, H. A., and UREY, H. C. (1950), Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Inst.*, vol. 21, no. 8. p. 724-730, 7 text-figs., 1 tab.
- UREY, H. C., (1947), The thermodynamic properties of isotopic substances. *Jour. Chem. Soc.*, Part 1, p. 562-581, 16 tabs,

インド洋深海底コアの炭酸塩温度計法による古水温*

堀部 純男** 大場 忠道***

I 緒 言

一般に深海底における遠洋性堆積物は連続的に、非常に遅い速度(数mm/1000年)で堆積すると言われている(GOLDBERG and KOIDE, 1962)。そのため短い深海底コアでも更新世や鮮新世の堆積物に達しているものがある。また、深海底堆積物の約50%は *Globigerina ooze* と呼ばれる浮遊性有孔虫の遺骸を主とするものから成っている。現生浮遊性有孔虫の深度分布は2000mまでにおよんでいるが、その大部分は海面から深さ200mまでに生息し、水温と密接な関係を持って分布している。したがって、従来の深海底コアの研究はそこに含まれる浮遊性有孔虫の遺骸群集の種的構成を解析して、古気候を論じたものが多かった。しかし、水深4000m以深では炭酸カルシウムの溶解がとくに顕著で(BRAMLETTE, 1961)、しかも浮遊性有孔虫の殻は種によって溶解に対する強さが異なる(BERGER, 1967)ため、4000m以深の海底から得られたコアでは従来のような浮遊性有孔虫群集の解析だけでは正確な古水温を判定することはできない。そのため、筆者らは、より客観的でより精密な古水温の判定手段である炭酸塩温度計法をインド洋の3本のコアに適用して、古水温の変遷を明らかにした。

II 材 料

この研究に用いた3本の深海底コアは1962年国際インド洋調査に参加した東京水産大学の海鷹丸と1963年に参加した鹿児島大学の鹿児島丸によって採取されたものである。各コアの採取位置は第1図に、データは第1表にそれぞれ示した。コアはピストンコ

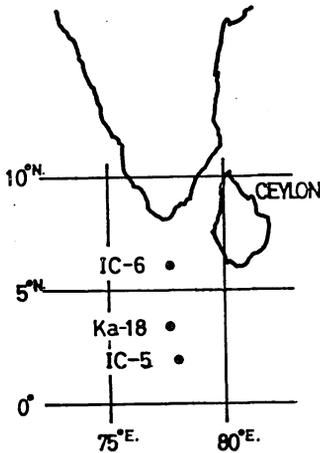
第1表 コア の デ ー タ ー

コア番号	採集年月日	位 置	深 度	コアの長さ	堆 積 物
IC-5	1962年 12月15日	北緯 1°58.2' 東経 77°55.8'	4308m	385cm	淡黄灰色 グロビゲリナ・ ウーズ
IC-6	1962年 12月18日	北緯 5°56.2' 東経 77°50.7'	2523m	123cm パイロット コア-33cm	帯緑黄灰色 グロビゲリナ・ ウーズ
Ka-18	1963年 12月15日	北緯 3°29.7' 東経 77°49.6'	3454m	185cm	淡黄灰色 グロビゲリナ・ ウーズ

* Paleotemperatures of deep-sea cores from the Indian Ocean by oxygen isotope method,

** Yoshio HORIBE 東京大学海洋研究所海洋無機化学教室

*** Tadamichi OBA 東北大学理学部地質学古生物学教室



第1図 コアーの位置

アラールで採取された。IC-6のコアーだけは33cmのパイロットコアーを伴う。3本のコアーとも淡黄灰色の様な *Globigerina* ooze から成るが、かすかながら淡黄灰色から灰色に変わる部分が ka-18 の 107cm と IC-5 の 228 cm に、また灰色から淡黄灰色に変わる部分が ka-18 の 178cm と IC-5 の 367cm にそれぞれ認められた。そして、それらは相互に対比される可能性が強い。深い深度から採られたコアーほど、含まれる有孔虫の個体数は少なく、大部分の殻は破片になっている。

Ⅱ 炭酸塩温度計法のサンプル

炭酸塩温度計法に用いられるサンプルはいくつかの条件を満足するものでなければなら

ないが、つぎの理由によって浮遊性有孔虫遺骸はサンプルとして最適である。

1. 浮遊性有孔虫の生息域が外洋であるため、海水の重酸素濃度に大きな変化がない。
2. 生息深度が海面に近いため、殻の重酸素濃度は過去の海水の温度を敏感に反映している。
3. 周囲の水と同位体平衡に達せず沈澱した炭酸カルシウムを持つこと—vital effect (UREY ら, 1951) がない (EMILIANI, 1955₁)。
4. 殻は Mg, Sr の含有量が少ない純粋な方解石から成る (EMILIANI 1955₂)。
5. 殻の微細構造の検討によって、方解石の再結晶作用の有無を見分けることができる。
6. 各種の生態が比較的よく判ってきている (BRADSHAW, 1959; BÉ, 1960; PARKER, 1960; BELYAEVA, 1964; JONES, 1968)。

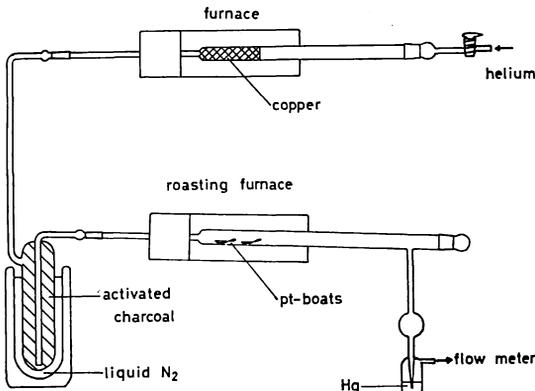
一般に、浮遊性有孔虫の殻の大きさは数 μ から数百 μ であるので質量分析計の測定に必要な量(100mg程度)を得るためには多数の個体を集めなければならない。また、種によって生息深度の範囲が異なるので同一種の個体を使って測定した方が解釈が容易である。しかし、同一種でも、小さい若い個体は海面から深さ25mの間に、殻が厚く大きい個体は深さ150m以深に生息する傾向がある(BÉ, 1960)。したがって、殻の大きさによって含まれる重酸素濃度も当然変わるので、同じ大きさの殻を有する個体を多数集める必要がある。このため、筆者らは、コアー中で個体数が最も多く殻が最も大きい *Globorotalia menardii* の250 μ 以上の殻を数百個採集してサンプルとした。EMILIANI (1955) や LIDZ ら (1968) が深海底コアー中の浮遊性有孔虫遺骸を使って炭酸塩温度計法で求めた古水温の変化曲線を見ると、*G. menardii* が示す古水温の変化曲線は他の多くの種が示すものと全く同じ傾向で変化している。したがって、*G. menardii* を使ってもあるいは他のどの種を使っても古水温の相対的变化を明らかにすることができる。*G. menardii* の殻の大きさによ

る重酸素濃度の相違を求めて検討した結果(第2表), 250 μ 以上の殻であれば, 含まれる重酸素濃度の差が最大0.1パーミル, すなわち, 0.5 $^{\circ}$ C以内の温度誤差であることが判明した。なお, サンプルの採集が容易なために, 大きい殻(250 μ 以上)を用いたので, 得られる結果は表層海面の水温を示すものではない。

第2表 *Globorotalia menardii* の大きさの違いによる含まれる重酸素濃度(%)の相違

<i>Globorotalia menardii</i> (d'Orbigny)				
size(μ)	> 500	350	250	177
pure sample	+0.044	+0.036 +0.065	-0.046 -0.067	
dirty sample	+0.101	+0.111	+0.015	+0.005

サンプルは各コアーから縦に10cm間隔(IC-6とKa-18のサンプルは5cm間隔に取った部分もある)に厚さ1cmの試料を取り, 1g(乾燥重量)を水洗いし, 250 μ 以上の*G. menardii*を400~500個体拾い出した。多くの試料は2回の測定に必要な最低量(20mg程度)以上得られるほどの個体数を産したが, IC-5は含まれる*G. menardii*の個体数が少なく1回の測定にも足りないものがあった。サンプルは超音波で殻を壊し, 殻の内側の泥や付着物を除き, 水洗い乾燥後, 粉末にして有機物を除くために第2図に示す有機物焼却装置にかけた。



第2図 有機物焼却装置

IV 有機物焼却装置

500°Cに保たれた還元銅のつまった炉(第2図参照)にヘリウムガスを一定速度(0.4cc/秒)で流しガス中の酸素を除いた。さらに、液体窒素で冷却された活性炭のつまったトラップにヘリウムガスを通し水蒸気やその他の不純物を除いた。焼却炉には白金ポートに乗せたサンプルを炉の温度が200°C位の時挿入し、ヘリウムガスを流しつつじょじょに温度を上げて、炉の温度が470°Cに達した後30分以上熱した。以上の操作によって有機物は焼却され炉の外に排出される。*G. menardii* について焼却時間の差による影響を調べた結果(第3表)、有機物を除くためには最低30分間熱すれば十分であることが判った。

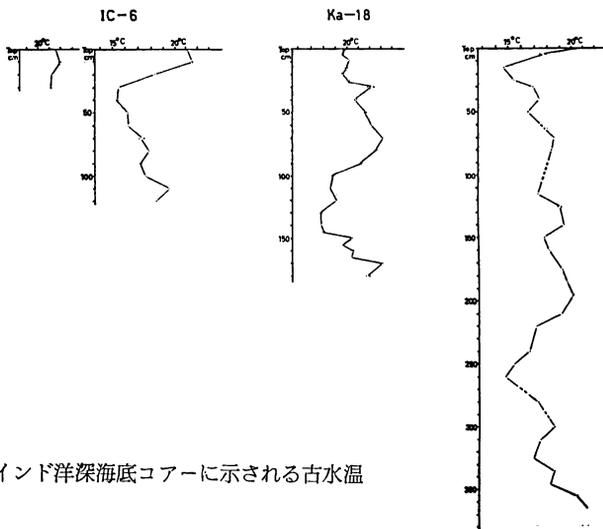
第3表 *Globorotalia menardii* の焼却時間の違いによる重酸素濃度(%)の相違

Heating time in Helium (hour)	0	0.5	1	1.5	2	3
<i>Globorotalia menardii</i>	-0.86	-1.01	-1.08	-1.02	-1.26	-1.12

つぎに、サンプルをリン酸と反応させ、発生した炭酸ガスを、堀部・大場・新妻(本号, 15~20頁)に従って処理し、サンプル中の重酸素濃度を測定した。

V 結 果

得られた測定値を、堀部・大場・新妻(本号, 15~20頁)が求めた温度スケールを使っ



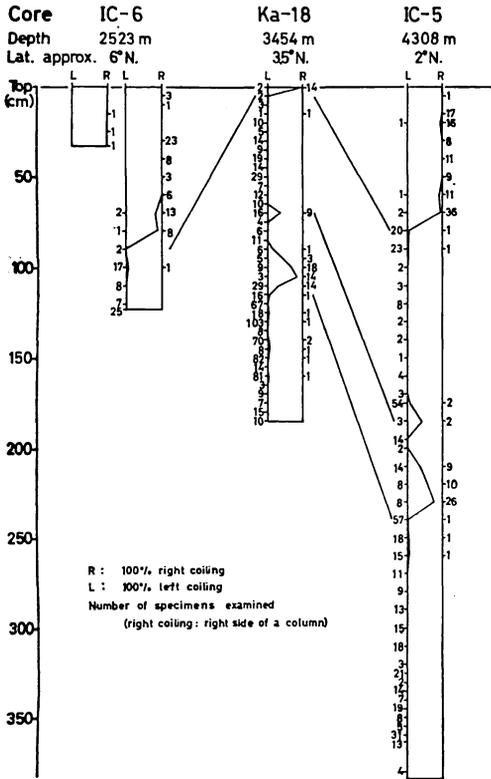
第3図 インド洋深海底コアーに示される古水温

て温度に換算し、各コアーについて第3図に示した。

合計72サンプルについて測定を行ない、そのうち2回づつ測定した23サンプルについて測定誤差を求めると、0.07パーミルであり、それは0.4°Cに相当する。したがって、測定値は質量分析計の誤差(0.02パーミル)も含めて95%の信頼度がある。IC-5のコアーはサンプルの多くが1回の測定であるので多少精度が落ちる。

もし、これらのコアーの堆積物が連続的で、しかも乱されずに採取されたものであるならば、各コアーの示す古水温の変化曲線の傾向は相互に類似するはずである。その曲線の

類似性を各コアーについて比較してみると、IC-6の20-120cmはIC-5の最上部から140cmに、Ka-18の最上部から170cmはIC-5の100-365cmにそれぞれ酷似している。一方、岩相については前述したようにKa-18の107cmと178cmがIC-5の228cmと367cmにそれぞれ対応し、有孔虫群集については、*Globorotalia crassaformis*の殻の巻き方(右巻き、左巻き)が第4図に示すように変っている。この種の右巻き左巻きの分布が水塊あるいは水温の分布に対応し(BLACKMAN and SOMAYAJULU, 1966)、巻き方の転換はわりあい短い時間に広域にわたって起ったと考えられるのでコアーの対比にはとくに有効である。これらに基いて、各コアーの示す古水温の変化曲線は相互に対比できる。その結果、IC-6の90-120cmはKa-18の最上部から40cmに対比され、Ka-18とIC-5の現在の表層堆積物が数10cm欠如していることも判明した。



第4図 *Globorotalia crassaformis* の殻の巻き方によるコアーの対比

現在の表層堆積物を採取するために用いられたパイロットコアーによって、IC-6は33cmの長さの堆積物が採られた。その最上部の試料が示す古水温は21.6°Cであり、ピスト

ンコアの最上部の試料の示す値 (21.1°C) もその値に近い。また、ピストンコアの最上部から10数cmまでの古水温の曲線はパイロットコアのものと酷似する。したがって、IC-6のピストンコアの最上部は現在の表層堆積物と考えられる。IC-6と他のコアを対比し、合成して得られる古水温の変化曲線は EMILIANI らが1955年以後調べた多くのコアのもの (EMILIANI, 1958; ROSHOLT *et al.* 1961; EMILIANI, 1964, 1966) と非常によく一致する。

IC-6の堆積物の絶対年代はC¹⁴法で測定され、25—30cmが14,200±400年B. P., 測定番号 (Gak-1760); 51—55cmが27,200^{+3,200}_{-2,300}年B. P., 測定番号 (Gak-1761) の値が得られている。また同じコアについて、堆積速度は気象研究所の杉村行勇氏によってIo/Th法で10cm間隔に測定され、最上部から最下部まで一様な速度、15.9(±0.5) mm/1000年の値が得られている。

Ⅶ 考 察

これらのコアの示す古水温の変化曲線、絶対年代、堆積速度がほぼ一定であることに基いてコアの時代を考察する。なお、ここで述べる第四紀の細分は ROSHOLT ら (1961) に従う。

IC-6のピストンコアの最上部は現在の表層堆積物であり、25—30cmが14,200±400年B.P.である。したがって10cmにおける現在よりも高い水温を示す年代は約6,000年B.P.に当たり、おそらく後氷期の“Climatic Optimum”に相当する。20cm前後で古水温は急速に6°Cも降下し、その年代は約11,000年B.P.で、ウルム氷期と後氷期の移行期に相当する。35cm付近で古水温が最低値 (15.5°C) を与え、年代も約18,000年B.P.に相当するので、ウルム氷期の最盛期と一致する。このウルム氷期の極相はIC-5の15cmにも見られる。IC-6の35—100cmは比較的水温の低い時期であり、それはIC-5の15—110cmとその時期の下部がKa-18の最上部から25cmに対比される。IC-6の51—55cmが27,200^{+3,200}_{-2,300}年B.P.であり、105cmが約60,000年B.P.になることから、上に述べた比較的水温の低い時期がウルム氷期に相当する。ウルム氷期中期にかすかな水温上昇の時期がIC-6の70—80cmとIC-5の30—40cm, 70—80cmにそれぞれ見られる。その結果、ウルム氷期の初期はIC-6の90—100cm, Ka-18の最上部から25cm, IC-5の90?—110cmにそれぞれ相当するものと考えられる。古水温の変化曲線を大局的に見ると、Ka-18の130—145cmとIC-5の260cm付近にウルム氷期の極相に匹敵する程の水温低下を示した時期がある。この時期はウルム氷期の一つ前の氷期と考えられるからリス氷期に相当するものである。すなわち、Ka-18の95—155cmとIC-5の215—345cmの比較的水温の低い時期がリス氷期と考えられる。したがって、ウルム氷期とリス氷期の間の比較的水温の高い時期—IC-6の110cmから最下部まで、Ka-18の30—90cm, IC-5の125—210cm—がリス—ウルム間氷期になる。Ka-18の170cmから最下部とIC-5の355cmから最下部にかけて、古水温が上昇する傾向が見られ、リス—ウルム間氷期の極相に匹敵する古水温を与えているこ

とから、おそらくこの時期はミンデル-リス間氷期の末期に相当するものと考えられる。

現在、炭酸塩温度計法で求めた古水温の変化に対して、その原因を過去の海水中の重碳酸濃度が変化したことだけで説明しようとする見解がある。(OLAUSSON, 1965; SHACKLETON, 1967)。しかし、今回の研究に用いた3本のコアに含まれる浮遊性有孔虫群集を解析した結果(OBA, MS.), 温暖種の消長が炭酸塩温度計法で求めた古水温の変化曲線と一致する。このことから、過去においては古水温の変化と海水中の重碳酸濃度の変化の両方が起ったものと考えられる。

Ⅶ 謝 辞

本研究を行なうに当たり、東北大学理学部地質学古生物学教室の浅野清教授、金谷太郎助教授には有益な御助言をいただいた。また、炭酸塩温度計法の実験に際し、東京大学海洋研究所海洋無機化学教室の重原好次助手、小倉信子技官に御助力をいただいた。C¹⁴法による絶対年代の決定は学習院大学理学部化学教室の木越邦彦教授にいただいた。Io/Th法による堆積速度の測定は気象研究所地球化学研究部の杉村行勇博士にいただいた。以上の方々に厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- BÉ, A. W. H. (1960), Ecology of Recent planktonic Foraminifera ; Part 2 — Bathymetric and seasonal distributions in the Sargasso Sea off Bermuda. *Micropal.*, vol.6, no.4, p.373—392, 19 text-figs., 6 tabs.
- BELYAEVA, N. V. (1964), Distribution of planktonic Foraminifera in the water and on the floor in Indian Ocean. *Trudy Okeanol. Acad. Sci. S. S. S. R.*, vol.68, 27 text-figs., 22 tabs., pls.1—3 (in Russian).
- BERGER, W. H. (1967), Foraminifera ooze: solution at depths. *Sci.*, vol. 156, no.3773, p.383—385, 1 text-fig., 4 tabs.
- BLACKMAN, A., and SOMAYAJULU, B. L. K. (1966), Pacific Pleistocene cores ; faunal analyses and geochronology. *Sci.*, vol. 154, no. 3751, p. 886—889, 5 text-figs., 2 tabs.
- BRAMLETTE, M. N. (1961), Pelagic sediments. in *Oceanography*, American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C. p. 345—366, 9 text-figs.
- BRADSHAW, G. S. (1959), Ecology of living planktonic Foraminifera in the North and Equatorial Pacific Ocean. *Cushman Found. Foram. Res., Contr.*, vol.10, pt.2, p.25—64, 43 text-figs., 1 tab., pls. 6—8.

- EMILIANI, C. (1955₁), Pleistocene temperature. *Jour. Geol.*, vol.63, no.6, p. 538—578, 15 text-figs., 30 tabs.
- (1955₂), Mineralogical and chemical composition of the tests of certain pelagic Foraminifera. *Microfal.*, vol. 1, no. 4, p. 377—380, 3 text-figs., 4 tabs.
- (1958), Paleotemperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations. *Jour. Geol.*, vol. 66, no.3, p.264—275, 5 text-figs., 3 tabs.
- (1964), Paleotemperature analysis of the Caribbean cores A 254—BR—C and CP—28. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, vol.75, p.129—144. 7 text-figs.
- (1966), Paleotemperature analysis of Caribbean cores P6304—8 and P6304—9 and a generalized temperature curve for the past 425,000 years. *Jour. Geol.*, vol.74, no. 2, p.109—126, 7 text-figs., 5 tabs.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H. A., and UREY, H. C. (1953), Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, vol.64, p.1315—1326, 9 text-figs., 7 tabs.
- GOLDBERG, E. D., and KOIDE, M. (1962), Geochronological studies of deep-sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 26, p.417—450, 11 text-figs., 4 tabs., 1 app. tab.
- 堀部純男 (1966), 軽元素の同位体比測定法, 質量分析, 14巻, 3号, 113—120頁, 7図, 5表.
- (1967), 海洋における安定同位体の二, 三の問題. うみ, 日仏海洋学会誌, 5巻, 1号, 59—66頁, 6図, 3表.
- (1967), 古代海水温度の測定. 第四紀研究, 6巻, 4号, 180—185頁, 5図, 1表.
- ・大場忠道・新妻信明 (1969), 水温変化と酸素同位体比. 化石, 増刊号.
- JONES, J. I., 1967, Significance of distribution of planktonic Foraminifera in the Equatorial Atlantic Undercurrent. *Microfal.*, vol.13, no.4, p.489—501, 36 text-figs., 1 tab.
- LIDZ, B., KEHM, A., and MILLER, H. (1968), Depth habitats of pelagic Foraminifera during the Pleistocene. *Sci.*, vol. 217, no. 5125, p.245—247, 1 text-fig., 5 tabs.
- OBA, T. (1967), Planktonic Foraminifera from the deep sea cores of the Indian Ocean. *Tohoku Univ., Sci. Rep., 2nd. ser. (Geol.)*, vol.38, no.2, p.193—219. 10 text-figs., 3 tabs., pls. 17—24.
- , MS., Biostratigraphy and isotopic paleotemperature of some deep-sea cores of the Indian Ocean.
- OLAUSSON, E. (1965), Evidence of climatic changes in North Atlantic deep-sea cores, with remarks on isotopic paleotemperature analysis. *Progr. in Oceanog.*, vol. 3, p.221—252, 10 text-figs., 1 tab.

- ROSHOLT, J. N., EMILIANI C., GEISS, J., KOCZY, F. F., and WANGRSKY, P.T. (1961), Absolute dating of deep-sea cores by the $\text{Pa}^{231}/\text{Th}^{230}$ method. *Jour. Geol.*, vol. 69, no.2, p.162—185, 8 text-figs., 10 tabs.
- SHACKLETON, N. (1967), Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperature re-assessed. *Nat.*, vol. 215, no. 5096, p.15—17, 1 text-fig., 1 tab.
- UREY, H. C., Lowenstam, H.A., EPSTEIN, S., and MCKINNEY, C. R. (1951), Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and southeastern United States. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, vol. 62, p.399—416, 1 text-fig., 10 tabs., pl. 1.

生物遺骸の示す古水温*

堀部純男**・新妻信明***・酒井豊三郎***

酸素には3種の安定同位体 (O^{16} , O^{17} , O^{18}) があるが、たがいに平衡状態にある分子間で、これら安定同位体の存在比は異なっている。また同じ分子におけるこれらの存在比は温度によって変化することがわかっており、したがって安定同位体の存在比を測定することにより、逆に平衡状態の温度を推定することができる。従来、この方法が適用されてきたのは主に海棲生物の石灰質遺骸についてである。生物遺骸を使用して測定された酸素安定同位体比には、同位体平衡に関する物理化学的要因(生成結晶の種類、結晶生成時の平衡状態等)のほか、生物の生態的要因、たとえば、生息深度あるいは生長の季節などが結晶生成時の温度として反映されている。したがって、もし物理化学的要因がわかっているならば、求められた古水温にもとづいて、古生物の生態を検討することが可能である。この小論では、有孔虫と軟体動物においておこなった古水温算定と、その結果にもとづいた生態的要因の検討例について述べることにする。

1. 浮遊性有孔虫遺骸の示す古水温

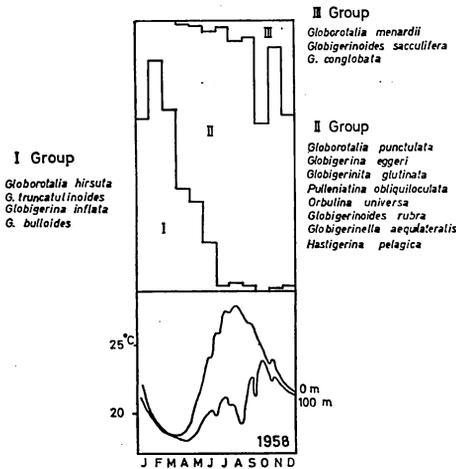
浮遊性有孔虫遺骸の酸素同位体比に関しては、C. EMILIANI の多くの業績がある。彼は深海底より採集された底質コアーにふくまれる浮遊性有孔虫遺骸から、コアーの層準ごとの古水温を算出し、その垂直変化(経年変化)を氷期・間氷期の海水温の変化と関係づけている(EMILIANI, 1955)。コアーの各層準からとられたコアーの試料中には浮遊性有孔虫の多くの種がふくまれるが、種ごと別々に酸素同位体比を測定して古水温をもとめると、各種の示す古水温は異なるが、古水温の垂直変化の画く曲線はいずれも同じ傾向を示す。彼はこれを浮遊性有孔虫の生息深度が種ごとに異なっているためと解釈した(EMILIANI, 1954)。その後、LIDZら(1968)はカリブ海のコアーについてさらに多くの種について測定を行ない、氷期・間氷期におけるそれぞれの種の生息深度を推定したが、現生の浮遊性有孔虫の生息深度(JONES, 1967)とかならずしも良い一致をみなかった。

大西洋パームューダ沖の浮遊性有孔虫をプランクトンネットにより精査したBé(1960)の研究によれば、現生の浮遊性有孔虫の個体数および種数は100m以浅に多く、その構成種は季節により変化し、第1図に示すようなⅠ、Ⅱ、Ⅲの3つのグループに分けられるという。すなわち、Ⅰは1~3月に、Ⅱは5~9月に、Ⅲは10~12月に個体数が多くなるグループである。この海域の水温は3月に最も低く、10月に最も高い。このグループ分けをLIDZら(1968)の測定結果と対照させて考察すると、LIDZらの高い古水温を示す種はBéのⅢのグループに属し、低い古水温を示す種はⅡのグループに属している(第2図)。このこ

* Paleotemperature indicated by skeleton of organisms

** Yoshio HORIBE 東京大学海洋研究所

*** Nobuaki NIITSUMA, Toyosaburo SAKAI 東北大学地質学古生物学教室

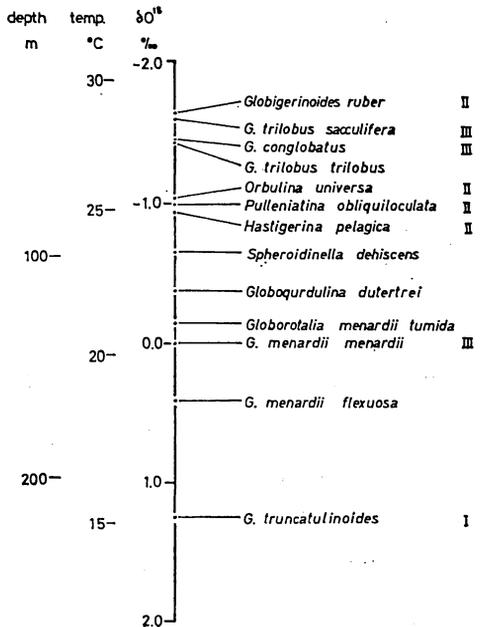


第1図 パーミュエダ島周辺における浮遊性有孔虫の構成種の変化と水温変化 (after BÉ, 1960)

とから浮遊性有孔虫遺骸の示す種ごとの古水温の違いは、季節による種構成の変化、すなわち、種によりある海域に出現する季節が違うことに起因すると考えても説明されよう。しかし、*Globorotalia* 属に属する種の遺骸は BÉ のグループ分けに関係なく、すべて低い古水温を示しており、出現期の季節差では説明できない。

Globorotalia 属に属する浮遊性有孔虫殻の微細構造はほかの属のものとは異なり、それぞれの結晶形態が全くことなる lamella と crust の2層からなることは、光学顕微鏡 (BÉ and ERICSON, 1963) および電子顕微鏡 (TAKAYANAGI, NIITSUMA and SAKAI, 1968) によって観察されている。Lamella 層は chamber を作り、個体生長にともなってその数を増加させる。Crust はこれら chamber の数の増加が完全に終わったのちに、chambers を外側からおおって形成される。*Globorotalia truncatulinoides* の観察結果では、結晶形態からみて、crust は1層のみからなり、その形成に際しては断続がないものと判断される (TAKAYANAGI, et al. 1968)。現生の *Globorotalia* 属の浮遊性有孔虫では、lamella 層

第2図
 P 6304- 8 コア (14°59'N, 69°20' W, 深度 3927m) 表層より 10cm 下における各種浮遊性有孔虫の酸素同位体比と推定古水温および推定生息深度 (after LIDZ et al., 1968) I, II, III は BÉ のグループ



のみからなる lamellar stage のものは表層近くに, crust を有する encrusting stage のものは深海に見いだされる (Bé, 1960)。このことは, 深度のことなる海底堆積物中の浮遊性有孔虫遺骸を検討した結果からも確認されている (ORR, 1967)。

そこで, *Globorotalia* 属の浮遊性有孔虫の個体発生の過程における生息深度の変化について, 酸素の同位体比による古水温の立場からの検討を進めてみた。

まず, 結晶形態を全く異にする lamella と crust の含有元素をエレクトロンマイクロプローブ・アナライザーにより測定した。その結果, 対象とした2種 *Globorotalia menardii* および *G. truncatulinoides* の断面においては, lamella と crust との間に含有元素の差を見いだせなかった。一方, 深海底のグロビゲリナ軟泥の中には, crust を有する個体 (crusted individual) と, 少数ではあるが crust を有しない個体 (non-crusted individual) が見いだされる。そこで, 北太平洋低緯度の2点における底質表層のドレッジ試料* にふくまれる *G. menardii* と *G. truncatulinoides* の250 μ より大きい個体から crusted および noncrusted の個体を別々に拾い出し, そのおのおのについて酸素同位体比を堀部・大場 (本号) の方法により測定した。また, 海水の表層と底層の温度を推定する材料として, 100~125 μ の矮小浮遊性有孔虫および底生有孔虫についてもそれぞれについて酸素同位体比を測定した。測定値からの古水温の算出は堀部・大場・新妻 (本号) の関係値によった (第1表)。

第1表 酸素同位体比測定結果表

$\delta^{18}O_{\text{‰}}$ (SMOW)		St. 41 depth 3200 m 17°31' N, 176°13' W.	St. 43 1855 m 17°53' N, 175°32' W.
planktonic Foraminifera (125-100 μ)		- 0.68 (22.7°C) - 0.70	
<i>Globorotalia menardii</i>	non-crusted	- 0.88 (23.6)	- 0.61 (22.5)
	crusted	- 0.24 • 0.14 (19.0)	- 0.06 (19.9)
<i>G. truncatulinoides</i>	non-crusted		- 0.74 (22.9)
	crusted	• 0.47 • 0.82 (17.0)	• 1.01 (15.6)
benthonic Foraminifera		• 3.56 (5.9)	

さて, noncrusted 個体が示す古水温は, *G. menardii*, *G. truncatulinoides* において良く一致し, 23°Cである。この温度は比較的表層近くに多いといわれる矮小浮遊性有孔虫が示す古水温とも良い一致を示すので, 一応海水の表層の水温を示していると考えられる。crusted の個体は *G. menardii* が19°C, *G. truncatulinoides* が16°Cとともにより低い古水温

を示す。先述したように, crust は lamella 層による chamber の形成後これらを一様におおって形成されるのであるから, noncrusted 個体は個体発生の若い段階, すなわち, crust が chamber をおおう以前に死に, その遺骸が深海底に堆積したものと考えられる。crusted 個体は noncrusted 個体を経た個体発生を同じように行ない, さらに crust を有するまで 個体発生の 段階を経たのち死に堆積したものと考えると, crusted 個体と noncrusted 個体の示す古水温の差はlamella層とcrustの酸素同位体比が著しくことなるためによるものと考えられる。また, crusted個体について crust と lamella 層の体積比

* 1967~1968年, 白鳳丸のフバクルーハワイ航海で採取された。

を種々の方向の断面における面積比から計算すると、多少のばらつきがあるが、1:2の比率となる(第2表)。この体積比を使って crusted 個体の酸素同位体比から lamella

第2表 lamella と crust の比率
(断面面積比より算出)

lamella/crust ratio in volume

<i>Globorotalia menardii</i>	<i>G. truncatulinoides</i>
2.38	2.40
	1.93
	1.42
	2.75
	2.68

による水温変化の測定結果、および REID (1965) の太平洋断面の水温分布によると、水深100mまではほぼ表層の水温と等しく、100~300mでは水温勾配が大きく、300m以深では水温勾配が小さい。

以上のことより *G. menardii* の個体発生の過程における生息深度の

変化を考察すると、noncrusted個体は表層の水温を示すから、lamellar stage には表層水に生息していると考えられる。一方、crust の示す古水温は表層水と深層水の間部で温度勾配の大きな深度にあたることから、個体生長が終了したのち、crust を形成する encrusting stage には表層水と深層水の境界部まで生息深度を下げると考えられる。*G. truncatulinoides* の場合は lamellar stage において *G. menardii* と同じく表層水に生息していると考えられる。しかし、crust が示す水温は底層のものとはほぼ同じであるから、encrusting stage には生息深度を深層水まで下げると考えられる。よって、*Globorotalia* 属の浮遊性有孔虫は、chamber の数が増加する 個体生長が終了すると、何らかの生物学的な変化を起し、生息深度を下げる。その後、chamber を作った殻形成機構とは全く異なった機構で crust を形成するものと考えられる。このように、lamellar stage と encrusting stage の間には、殻形成機構および生息深度に非常に大きな変化が存在することを、微細構造の研究と酸素同位体比の研究により示すことができる。

2. 軟体動物遺骸の示す古水温

軟体動物の殻は生長が早いうえ、殻の構造は生長過程を細かく保存している(PANNELLA and MACCLINTOCK, 1968) そのため酸素同位体比を用いて水温の季節変化を推定するには非常に良い材料である。この種の研究は UREY ら (1951) の研究以来、多くなされ

の部分の酸素同位体比を差し引いて、crust のみの酸素同位体比を算出し、水温に換算すると、*G. menardii* は15°C、*G. truncatulinoides* は5°Cの値を得る(第3表)。海底の水温を示すと考えられる底生有孔虫による値は5°Cで、*G. truncatulinoides* の crust の値と一致する。

さて、試料採集地点における深度

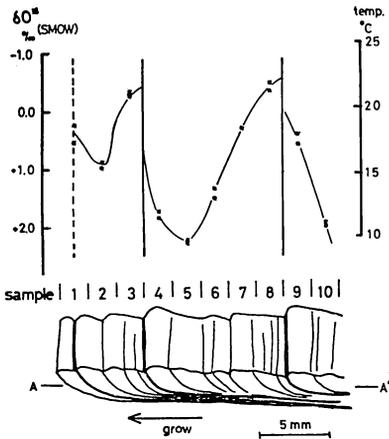
第3表 lamellar stage および encrusting stageの生息水温

$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}(\text{SMOW})$	<i>Globorotalia menardii</i>	<i>G. truncatulinoides</i>
lamellar stage	-0.75 (23.0°C)	-0.74 (22.9)
encrusting stage	+1.05 (15.5)	+3.79 (5.1)
benthonic Foram.	+3.56 (5.9)	

てきた (BOWEN, 1966)。ここでは多少見方を変え、酸素同位体比を使って軟体動物の殻に残されているいわゆる「生長線」について検討を行なう。

「生長線」には、それが年輪であるか、その形成時期はいつか、生態的および生理的にいかなる意味を持つかなど、充分解明されていない問題がある。ここで検討に用いた材料は1965年7月陸奥湾で採集したあかがい *Anadara broughtoni* の生貝の殻である。まず、殻の断面の微細構造を検討するため、殻を金ノコでリブ rib に沿って切断し、切断面をカーボラダムで研磨し、0.1Nの塩酸でエッチングして、アセトンにひたし、電子顕微鏡用アセチルセルローズ フィルムでレプリカを取り、光学顕微鏡で調べた。その結果、「生長線」はほかの多くの線とは明瞭に区別でき、規則的な構造を持っていることが明らかになった。

酸素同位体比を測定するため、その殻の一本の rib を金ノコで切り出し、内層の部分を削り落とし、2mmごとに10個の試料を作った。酸素同位体比は堀部・大場 (本号) にしたがって測定した (第3図)。酸素同位体比より推定した水温変化曲線は陸奥湾の海底近く

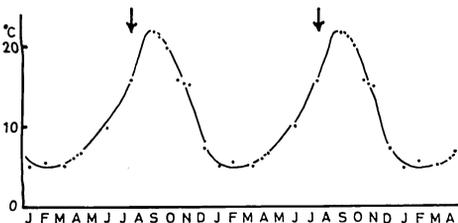


第3図 あかがい殻の断面における測定試料の位置および試料番号とその酸素同位体比A—A'以下は削り落し除いた

での水温変化 (第4図) と良く一致する。

第3図で、試料番号1~3で変化が小さくなっているのは生長速度が遅くなったためである。「生長線」は試料番号1,3と4の間および8と9の間にあり、酸素同位体比による水温変化の曲線では水温が上昇し始めたところにある。そして、「生長線」形成後に水温は最高に達する。陸奥湾において水温が最高に達するのは、9月~10月であるから、「生長線」が形成されるのは7月~8月と考えられる。この時期は陸奥湾ではちょうどあかがいの産卵期にあたっている。このことから「生長線」は年輪であり、しかも産卵期に形成されると結論できる。

あかがいが産卵をはじめめる年令以前の「生長線」はいかなる時期に形成されるかは若年貝の殻を同じ方法で解析することにより知ることができるとはさすが、薄い殻から試料を取り出すことが技術的に困難なため今回は行なうことができなかった。しかし、あかがいに生物学的な一年の周期が存



第4図 陸奥湾海底水温の季節変化 (矢印はあかがいの産卵期)

在すると考えると、産卵以前でも、この季節に「生長線」が形成されるということは充分考えられる。

あかがいの場合、「生長線」は産卵期に形成され、殻の微細構造から容易に認識できるので、「生長線」と産卵期との関係が普遍的なものであるとすれば、化石などの産卵期の全く知られていないものに適用することによって、そのものの産卵期を推定することが可能になると考えられる。

3. 古生物学と酸素同位体比

従来の酸素同位体比の研究は、生物遺骸を使用して、古環境の一要因としての古水温の推定に終始してきた感がある。

しかし、前述のごとく生物遺骸の微細構造を充分検討してから酸素同位体比を測定し検討すると、非常に数多くのプランクトン・ネットを引いたり、飼育して精密な観察や測定をしたりしなければ得ることのできなかった生物の生態などに関する知識を別の角度からも得られることがわかる。したがって、このような方法は生態学にとって新しい、しかも重要な手段になるとともに、絶滅した種を取り扱うことが多く、したがって生きた個体で生物学的実験・観察することのできない古生物学にとって非常に重要な手段になると考えられる。すなわち、従来ばく然と論じられ勝ちであった古生態の問題や生態進化の問題に対し、より明確な資料を提供することが可能になると考えられる。

あ と が き

この研究を行なうに際し、東北大学理学部地質学古生物学教室の浅野清教授、金谷太郎助教授、高柳洋吉博士には種々御指導、御助言を賜った。東京大学海洋研究所の重原好次博士、小倉信子技官には酸素同位体比の測定に際して、御協力をいただいた。同研究所の服部陸男博士には貴重な海洋底の試料を提供していただいた。地質調査所の嶋崎吉彦博士、鵜飼和子技官にはエレクトロン・マイクロプローブ、アナライザーにより試料を測定していただいた。青森県水産増殖センターの津幡文隆博士、佐々木鉄郎技官、菅野溥記技官には陸奥湾の貴重な資料およびあかがいを提供していただいた。以上の方々には心から御礼申し上げる。

引 用 文 献

- Bé, A. W. H. (1960), Ecology of Recent planktonic Foraminifera ; Part 2 — Bathymetric and seasonal distributions in the Sargasso Sea off Bermuda. *Micropaleontology.*, vol.6, no.4, p. 373—392.
— and Ericson, D. B. (1963), Aspects of calcification in planktonic Forami-

- nifera (Sarcodina). *New York Acad. Sci., Ann.*, vol.109, part1, p.65—81.
- BOWEN, R. (1966), Paleotemperature analysis. *Elsevier Publ. Co.*, Amsterdam, 265 pp.
- EMILIANI, C. (1954), Depth habitats of some species of pelagic Foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios. *Amer. Jour. Sci.*, vol.252, no.3, p. 149—158.
- (1955), Pleistocene temperatures. *Jour.Geol.*, vol. 63, no.6, p.538—578.
- JONES, I. J. (1967), Significance of distribution of planktonic Foraminifera in the Equatorial Atlantic Undercurrent. *Micropaleontology*, vol.13, no.4, p. 489—501.
- LIDZ, B., KEHM, A., and MILLER, H. (1968), Depth habitats of pelagic Foraminifera during the Pleistocene. *Nature*, vol. 217, no. 5125, p. 245—247.
- ORR, W. N. (1967), Secondary calcification in the foraminiferal genus *Globorotalia*. *Sci.*, vol.175, no.3796, p. 1554—1556.
- PANNELLA, G., and MACCLINTOCK, C. (1968), Biological and environmental rhythms reflected in molluscan shell growth. *Paleont. Soc., Mem.* 2, p.64—80.
- REID, J. L., Jr. (1965), Intermediate waters of the Pacific Ocean. The Johns Hopkins Oceanographic Studies, *Johns Hopkins Press*, Baltimore, .
- TAKAYANAGI, Y., NIITSUMA, N., and SAKAI, T. (1968), Wall microstructure of *Globorotalia truncatulinoides* (D'ORBIGNY). *Tohoku Univ., Sci. Rep., 2nd ser. (Geol.)*, vol.40, no.2, p. 141—170.
- UREY, H. C., LOWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S., and MCKINNEY, C. R. (1951), Measurements of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol.62, p. 399—416.

古生物に対する放射化学からのアプローチ*

—Activography, Fission Track, 年代測定—

阪上 正信**・高木 友雄**

古生物学を放射化学の立場からみると、時間的因子が両者ともに非常に重要な要素であること、さらにある生物種 (species), または核種 (nuclides) についての 変化とそれに対応する新生物種, 新核種の生成が両者の主要課題という共通点をもつ。一方両者の大きな相異として、生物体は分子エネルギーレベルの現象で、地球上の諸環境エネルギー状態の変化に影響され、それと密接に関連して生存し変化するのに対し、放射性核種の壊変と生成は、原子核エネルギーレベルの現象として、分子エネルギーレベルの環境諸条件とは独立にそれに影響されず、独自の壊変生成法則にしたがい一定の確率で生起することが特長である。この点に注目すれば、古生物学の対象である環境諸変化の多い地球の歴史 (地史) において、放射化学的手段が絶対年代の測定に有効なことがわかる。この面で従来から利用されつつある ^{14}C 法のほか、最近の放射化学的分離法、 α スペクトロメトリーなど測定法の進歩にともない成果をあげつつある方法については後述する。ここではまづ別な面で古生物学に関連した放射化学的研究、すなわち原子炉などの中性子を一定時間照射し、試料中の原子核を人工的に壊変させ、あらたに生成する新放射性核種の放射能を利用して試料中の元素分布を簡単に知ることを可能とした当研究室開発の放射化オートラジオグラフ法 (Activography と命名)、および各方面に最近利用されつつある核分裂性核種による Fission Track 法 (総説 阪上 1968a) について述べよう。

原子核 N_1 が確率 P_1 ($=-\frac{dN_1}{dt}/N_1$) で原子核 N_2 (この壊変確率を P_2 とす) に変化するとすれば、つぎの微分方程式がそれぞれの核種について成立する (N_1, N_2 で各核種の原子数も示す)

$$-\frac{dN_1}{dt} = P_1 N_1 \dots\dots\dots ① ; \frac{dN_2}{dt} = P_1 N_1 - P_2 N_2 \dots\dots\dots ②$$

①式の解 $N_1 = N_{10} e^{-P_1 t} \dots\dots ③$ (たゞし N_{10} は $t=0$ の N_1 の原子数), これを ②式に入れて解くと,

$$N_2 = \frac{P_1}{P_2 - P_1} N_{10} (e^{-P_1 t} - e^{-P_2 t}) \dots\dots\dots ④$$

N_2 の放射能 (A_2) は $P_2 N_2$ であるから

$$A_2 = \frac{P_2}{P_2 - P_1} P_1 N_{10} (e^{-P_1 t} - e^{-P_2 t}) \dots\dots\dots ⑤$$

ある核種が中性子照射により $N_1 \rightarrow N_2$ の核反応をおこす時は、 $P_1 = \sigma_1 \phi$ である。 [ϕ は

* Some approaches to paleontology from radiochemistry

** Masanobu SAKANOUJE, Tomoo TAKAGI 金沢大学理学部

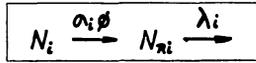
*** N_1 よりの生成

**** N_2 の壊変

中性子密度 ($n/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$), σ_1 は $N_1 \rightarrow N_2$ の核反応断面積 (単位 $\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$; 核反応の確率を $\phi = 1$ のとき 1cm^2 あたりの面積として表現したもの) また, N_2 の自発的な放射性壊変の壊変率 λ_2 とすれば, N_2 の二次的核反応は通常無視しうるので, $P_2 = \lambda_2$ であり, しかも一般に $\sigma_1 \phi$ は小さく, $\sigma_1 \phi \ll \lambda_2$, $\sigma_1 \phi t \ll 1$ なので, ⑥式は,

$$A_2 \doteq \sigma_1 \phi N_{10} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

となる。なお t 時間で照射をやめ, その後 T 時間の冷却* が行われたとすると, A_2 は $e^{-\lambda_2 T}$ で減衰するので, 全体として, N_2 の放射能は, Fig. 1 の Activography のところに示した式となる。中性子照射により放射化される元素が試料中に種々ある場合には, それぞれにつき σ_i , λ_i を用いる必要があり, 式では一般化して N_1 は N_i で, N_2 は N_{Ri} (放射能 A_{Ri}) で示してある。なお, 図上では 2 種元素 N_1 , N_2 がともに放射化されるとして生成核種の壊変率 λ_1 , λ_2 が異なれば, 照射時間 t_A と冷却時間 T_A をともに短くすれば大きな λ_1 の核種の放射能 A_{R1} が主となり, 一方, t_B を充分大きくしてのち, A_{R1} の減衰が充分おこる冷却時間 T_B をとれば小さな λ_2 の核種の放射能 A_{R2} が主となることを $\lambda_1 = 20\lambda_2$ の場合につき示した。



Activography :

$$A_{Ri} = \lambda_i N_{Ri}$$

$$\doteq \sigma_i \phi N_i (1 - e^{-\lambda_i t}) \cdot e^{-\lambda_i T}$$

t : irradiation time
 T : cooling time

Fission tracks :

$$S = \int_0^t \sigma_f N_f \phi dt$$

$$= N_{\text{eff}} (1 - e^{-\sigma_f \phi t})$$

$$\doteq N_{\text{eff}} \cdot \sigma_f \cdot \phi \cdot t$$

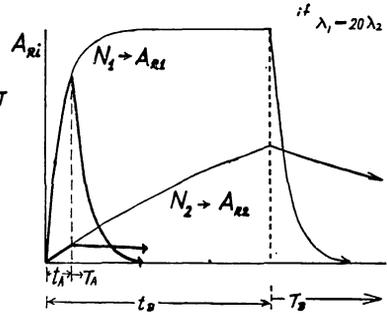


Fig. 1. Activography と Induced Fission Track 法

実際の場合について計算した例を Fig. 2 に示した。この計算では, 各元素の量について, 一応図上に示した A1 に対する比率を仮定した (阪上, 高木, 吉岡, 中西, 1963)。④, ⑤, ⑥, ⑦はそれぞれ30秒, 30分, 6時間, 1ヶ月間照射の場合を示す。

さて, このようにして試料に生じた放射能を X線フィルムなどの黒化により検出したとすれば, その黒化像はそのまま試料中の放射化された元素の分布とその濃淡を示すこととなる。例えば, 南西諸島喜界ヶ島さんご化石 (*Favia magnistella*) [海抜約150米地点で

* 時間とともに放射能を減衰させることをいう。

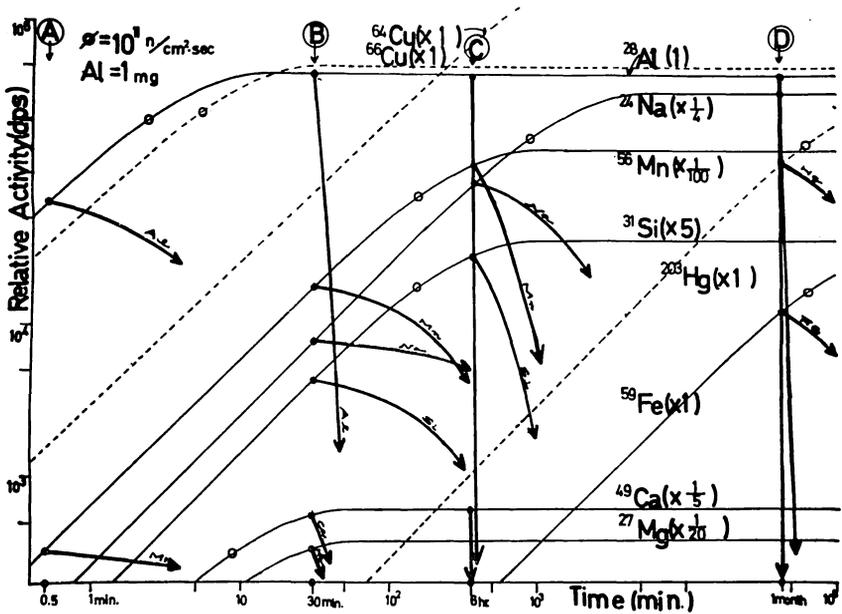


Fig. 2 照射時間と生成放射能

採取, 推定年代20年以上, SAKANOU, KONISHI, and KOMURA (1967) 論文 (A) の試料 CK-10] を立教大 Triggs II 型原子炉回転試料棚で31分照射, 6分冷却後, コニソオルソフィルム*に10分間密着してのち現像すると, Fig. 3A に示すオートラジオグラフをえた (像は主として短寿命 ^{49}Ca ($T_{1/2}^{**}=8.8$ 分) によると考えられ, やや濃い部分は試料の凹部に対応し, 放射能の自己吸収少, 散乱の影響と考えられる)。さらに24時間冷却, 20時間密着では, Fig. 3B の像となり, 試料の中間部の放射能の減衰は著しい。また, 約72時間冷却の時点でのオートラジオグラフを KX_{type}X線フィルム*** にとり (21時間30分密着), Fig. 3C に示した。なお, このさいの放射能 (試料直上10cmで測定) の時間的経過を Fig 4 に示すが (片対数図), その減衰および γ 線スペクトルより Fig 3 の B および C のオートラジオフィーは, ^{24}Na ($T_{1/2}=15$ 時間) によると判定される。この事実より, さんごの Calcite 化した試料中央部では再結晶化のさい Aragonite 質部分にあったNaが溶脱して存在しないことがわかる。なお Aragonite 質のままの現世のさんごでは同様な実験で全面に Na の存在がみとめられた。

なお Fig. 4 にはオートラジオグラフ ーを行ったさいのフィルムと試料の密着時間,

* 小西六製 SAKURA 「Konilitho-ortho-film」(NA)

** $T_{1/2}$ (半減期)

*** 富士フィルム製 医療用 X線フィルム

2種フィルムの黒化度相対値のめやすを示す。また Fig. 5 には各種フィルムの黒化粒度の比較を示したが、このことからコニソオルソは感度は劣るが、解像力のよいこと、一方KX, IX-200* フィルムは感度よく、放射能がよわくとも黒化像をうるが、解像力はよくないことがわかる。IX-80** はこれらの中間である。この様な方法による元素分布の研究は種々興味ある結果を古生物学的試料についてもたつすが、その実例をさらに示そう。

Fig. 6 は、沖縄本島、楚部産しやこ貝化石 (*Tridacna*) (論文(A)の試料TO-1) を6時間中性子照射、45時間冷却、5時間半 KX フィルム密着した場合のオートラジオグラフであるが、この試料でも Calcite 化した部分と Na の溶脱部分の対応は明確である。

Fig. 7 は、琉球宮古大神島の現世しやこ貝 (論文(A)の試料TM-1) の切片を、30分照射、冷却26時間のうち、IX-200フィルム密着4時間半のオートラジオグラフであるが、この場合も放射能は ^{24}Na により、その黒化像から、この貝殻の週期的生長に対応するとみられる Na 濃縮部分の帯状分布、さらに生長後の何らかの原因によるとみられる帯状部のずれがみられ、まことに興味深く、また内側、真珠層の部分にはとくに Na の濃縮部分がみられる。

Fig. 8 には、沖縄、久米島産しやこ貝化石 (論文(A)の試料TU-1) の切片についての実験結果を示す。上の写真(A)は8分照射、8分冷却、10分間 KXフィルム密着の場合、下の写真(B)は30分照射、26時間冷却、4時間半 IX200フィルム密着の場合のオートラジオグラフである。下の写真(B)での放射能は前述の諸試料と同様 ^{24}Na によることがγスペクトルなどで認定され、Na が上部右の周辺にあたる部分や試料左内部の斑状の Calcite 化した部分では溶脱して存在しないことが明瞭にわかる。さらに、Aragonite 質の部分ではとくに Na の濃縮したすじがみとめられる。このことはこの化石における他元素、同位体の不均一分布、環境や生長速度の差異にもとづく有機物の問題などの研究とも関連しその手がかりを与える(本誌酒井均論文と同一試料であり、その $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比の研究とも対比されたい)。なお後述する Fission Track 法でウランの分布を研究するとかえって Calcite 部分(I)に多いこと、また、Aragonite 質で Na の多いすじの部分(II)には他の部分(III)に比し少ないことがみとめられた(ウラン濃度の相対的な値(I):(II):(III))=8:1:2)。このことは、この試料での ^{230}Th , ^{231}Pa など、 ^{238}U , ^{235}U の娘核種のその親核種との存在比、平衡量過剰の存在(詳細 SAKANoue, KONISHI and KOMURA (1967) 参照)、それより推定されるウランの二次的付加、溶脱の問題とも関連すると考える。

一方短時間照射、短時間冷却のオートラジオグラフ写真(A)では下の写真とは対照的に、かえって Calcite 部分につよい感光がみとめられることはまことに興味がある。この原因として、この部分に Mg など中性子照射で短寿命放射核種を生成する元素が多いのではないかとも考えられたが、Calcite 部分、Aragonite 部分をそれぞれとり、放射化して、そのγ線スペクトルを検討しても、両者とも大部分の放射能は ^{40}Ca によることがみとめ

* 富士フィルム製 工業用X線フィルム type 200

** " " " " type 80

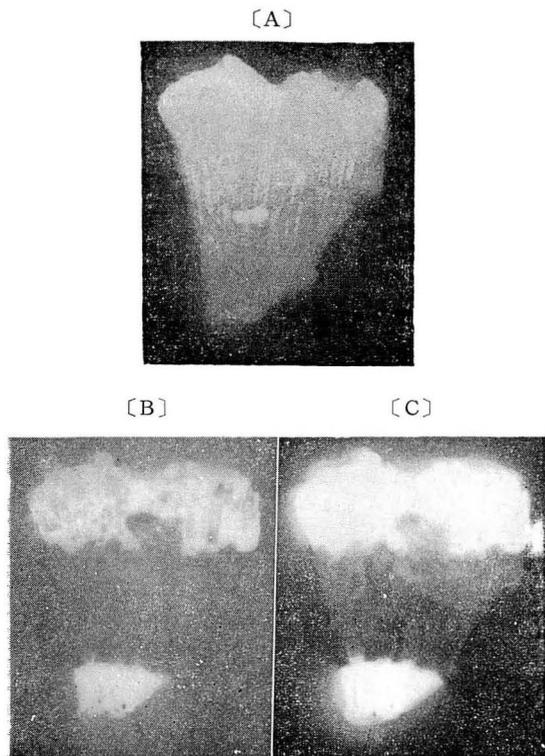


Fig. 3 さんごのActivography ((A)(B)(C)の条件本文参照)

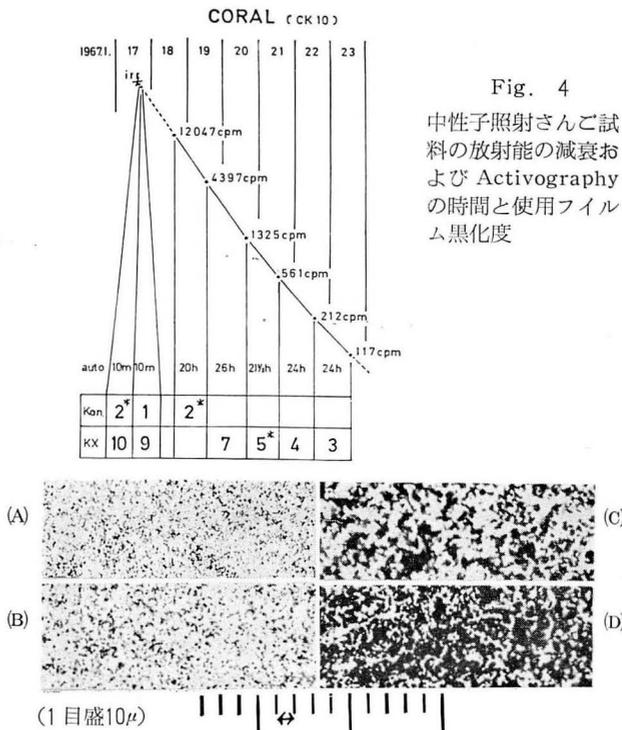


Fig. 4
中性子照射さんご試料の放射能の減衰および Activography の時間と使用フィルム黒化度

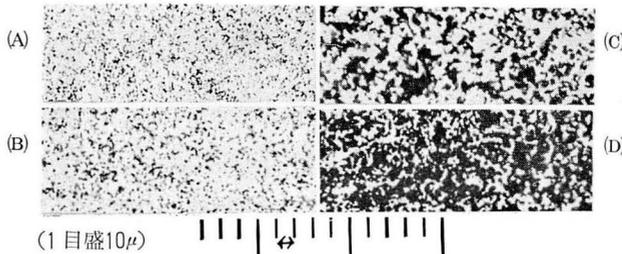


Fig. 5 Activography 使用フィルムの感度, 粒度の比較 (A) コニリソオルソ, (B) IX-80, (C) IX-200, (D) KX

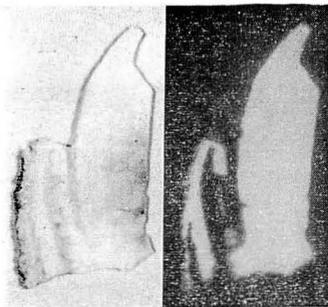


Fig. 6 *Tridacna*化石 (TC-1)
とActivography

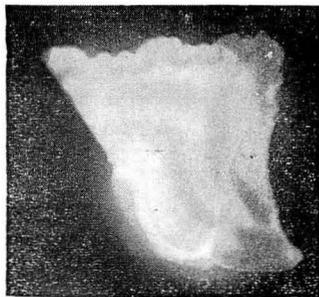


Fig. 7 現世 *Tridacna* (TM-1)
のActivography

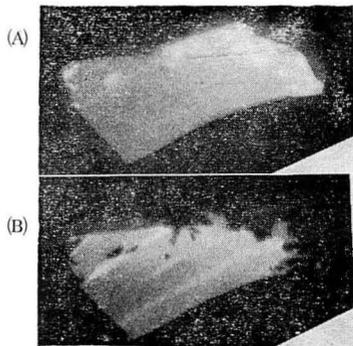


Fig. 8 *Tridacna* 化石 (TU-1)
の Activography

Fig. 9 照射化石骨試
料の γ 線スペクトル
の変化

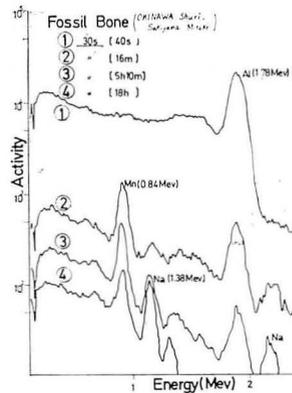
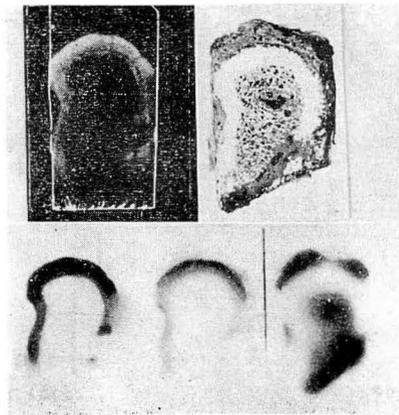


Fig.10 化石骨(沖縄首里)
のFission Track 像(上
段左)と Activography
(下段)



られ、とくに ^{27}Mg の γ 線エネルギーピークはみとめられず、この考えは否定された。このほか、Calcite 質結晶と Aragonite 質結晶の Ca 原子密度にそれほど差異があるとも考えにくい。そこで Calcite 質結晶は、放射線などで励起されると発光しやすく（他の照射実験でこの事実を観察）、しかも Calcite 部分は半透明性のため全体としてこの発光がフィルムに感光したのではないかと考えられる（この点について試料とフィルムの間に黒紙をおいた実験なども計画中）。

つぎに沖縄首里崎山御嶽で採取された獣骨化石試料についての実験結果を示そう。この試料を30秒間原子炉で照射後、その γ 線スペクトルの時間的变化を追うと、Fig. 9のごとくである。このスペクトルから、短時間照射短時間冷却では ^{28}Al ($T_{1/2}=2.3$ 分)の放射能が、冷却時間が大きくなると ^{56}Mn ($T_{1/2}=2.58$ 時間)の放射能が主体であり、それが減衰してしまうと、 γ スペクトル的には ^{24}Na の放射能がわずかにみとめられることがわかる。一方この試料についてのオートラジオグラフを Fig. 10 下段に示す。上記の γ スペクトルの結果も参照すれば、右端の30秒照射、30秒冷却、30秒間 IX-80 フィルム密着の像は、Al の分布を示し、下段中央の30分照射、14時間29分冷却、10分間 IX-80 密着の像は、主として Mn（一部 Na も）の分布を示す（冷却時間30分の場合は、より明瞭に化石骨外縁周辺における Mn の濃い分布がみられた）。さらに左端は49時間の長期照射、12日間の長期冷却ののち、10分間ユニソフィルムに密着させたときの像を示すが、この場合、試料の放射能を測定すると、GM 計数管による β 線放射能計数は著しいのにかかわらず、 γ 線スペクトルは制動放射と考えられ連続帯で顕著でないことから、この像は ^{31}P から (n, γ) 反応で生成した純 β 放射体 ^{32}P ($T_{1/2}=14.2$ 日) を主とし（一部純 β 放射体 ^{45}Ca ($T_{1/2}=165$ 日) も）、試料中獣骨の主成分リン酸カルシウムの存在を示すものである。なお Fig. 10 上部左に示したのは48時間照射中、試料に密着していた雲母片に記録された試料中の誘導核分裂性核種 ^{235}U からの核分裂片飛跡（フッ化水素酸により雲母を Etching して現出）を示すもので、これは試料中のウラン分布（平均的なところでほぼ 17ppmU）に対応し、しかも、上記リン酸カルシウム分布にほぼ一致する。しかも Mn 分布のように外縁にやや濃いことは、このウランが2次的にウランを含む地下水より滲透し、ウランを捕集しやすいリン酸塩によって固定されていることをうかがわせる。このような古生物学的にも興味のある化石骨試料の Activography (γ スペクトル測定も含む)、Fission Track 法による検討は Amud 洞窟およびイラン（タル・イ・ムシキ）出土の化石獣骨についても行った（Fig. 11）。この場合、Activography では ^{24}Na が主体であることがみとめられたが、Amud 化石骨ではイラン化石骨に比し相対的に Mn 量の多い様子が、その γ スペクトルから推定された。また両者とも試料自身があまり大きくないのと同様にウランが分布（約 6 ppm）することがみとめられた。

さて、上述した Fission Track 法について少し説明しよう。これは、原子核分裂（Nuclear Fission）で生ずる核分裂片は高荷電粒子であるため雲母など絶縁固体中に損傷をもたらし、その飛跡（Track）は、適当な化学試薬による Etching で拡大、普通顕微鏡で観察計数しうることを利用する方法である。この場合照射時間 t （中性子密度 ϕ ）に

おける核分裂反応の総数(S)は 試料中の核分裂性核種の原子数 N_F , その核分裂反応断面 σ_f すれば, Fig. 1 の Fission Track のもとにしめした式であらわされる。通常は $\sigma_f \phi t \ll 1$ なので,

$$S \doteq N_{OF} \cdot \sigma_f \cdot \phi \cdot t$$

(N_{OF} は $t=0$ での N_F の値で, $\sigma_f \phi t \ll 1$ ではその変化を無視できる)。

熱中性子照射の場合は, 核分裂反応をおこなうのは, ^{235}U のみと考えてよいので, ウラン原子総数 (N_U) のなかの ^{235}U の割合 ($\theta = N_{OF}/N_U$) および, 核分裂片記録の効率 (k : 雲母が試料に密着照射したときは $k=1$) がわかれば, Fission Track 数 $F = k \sigma_f \phi N_U \cdot \theta$ となるので, ウランの試料中での分布がわかるとともに, ある有効の厚み d (表面にとどく核分裂片の割合を考え, 核分裂片の試料中の飛程の $1/2$ としてよい。Fission Track 総説論文 (p 34 参照) 阪上 (1968a)) のなかに存在する N_U 数がわかり, 試料の平均密度から試料中のウラン濃度 (ppm) も計算しうる。

このような誘導核分裂を利用した Fission Track 法は, 局所的な試料表面のウラン分布とその濃度も知りうる高感度のきわめて特長的な方法で, 古生物学的の研究にも種々の面で利用される。たとえば, もしある地域において 2 次的なウラン付加量に年代的増加があればそれも一つの古生物学的試料の新旧の判断の見聞となると考えられる。

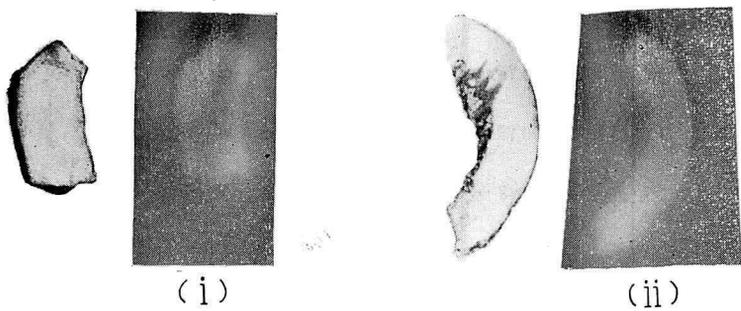
さらにここでは試料中の天然 Fission Track 自身がその試料の年代測定にも利用できることを述べよう。 ^{238}U に着目すると, この核種は確率 $P_\alpha (= \lambda_\alpha : T_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9 \text{年})$ で α 変化する一方, 確率 $P_f (= \lambda_f : T_{1/2} = 8 \cdot 10^{15} \text{年})$ で自発核分裂 (spontaneous fission) を行なう。それによる, t_s 時間の核分裂総数 S_{sp} は次式となる。(ただし $P_1 = P_\alpha + P_{sp} \doteq P_\alpha$)

$$\begin{aligned} S_{sp} &= \frac{P_f}{P_1} \int_0^{t_s} P_1 N_u dt \\ &= P_f \int_0^{t_s} N_{u0} e^{-P_1 t} dt \quad (\because N_u = N_{u0} e^{-P_1 t}) \\ &= \frac{P_f}{P_1} N_{u0} (1 - e^{-P_1 t_s}) \\ &= \frac{P_f}{P_1} N_u (e^{P_1 t_s} - 1) \end{aligned}$$

原理的には試料自身について, 前もって何らかの Etching 剤を用い, 自発核分裂の飛跡から S_{sp} が求められれば, それと前述した誘導核分裂法により求められる N_u から, 試料の年代 t_s を求めることが出来るわけである。種々の鉱物, ガラス等についてこの方法による年代測定例が現在広くなされつつあるが, 今までのところ炭酸塩については Calcite (Iceland spar の壁開面) についての検討があるのみで (SIPPEL and GLOVER, 1964), 直接古生物学的試料自身のなかの ^{238}U の自然核分裂飛跡の観察の例はまだなく, 今後適当な Etching 剤, 観察方法が開発発展させられれば, この面の応用もひらけ, 興味あるものと期待される。

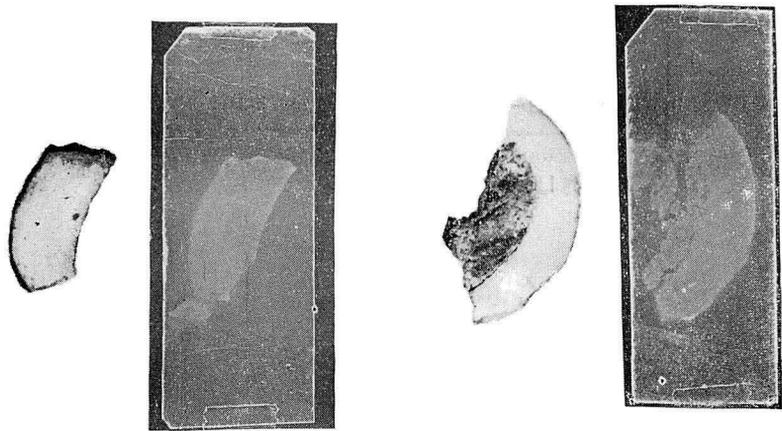
この場合計数の統計誤差も考慮すれば信頼性ある年代測定の可能な限界は, Fig. 12 に示

5 cm



(i)

(ii)



TK-33
(Amud Cave)

TK-35
(Iran)

Fig. 11 化石骨の Activography (上段) Fission Track (下段)

条件 (i) 30分照射, 24時間露出, 10分間 IX80 密着

(ii) // 55分冷却, 1分間 //

Fission Track は $\phi=4.10^{11}$ n/cm²sec で 168時間照射

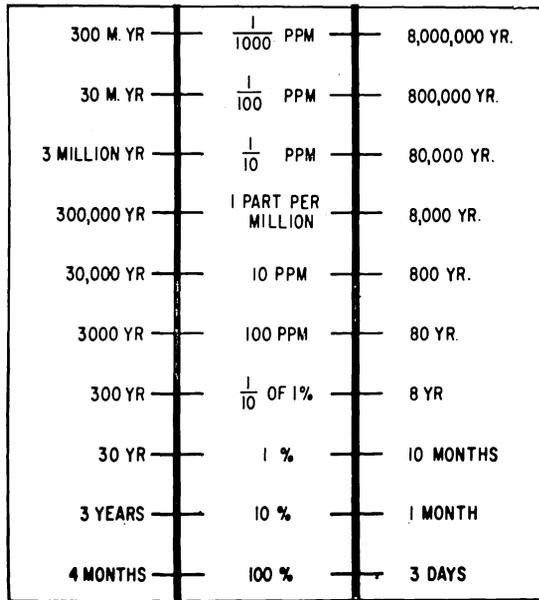


Fig. 12 Fission Track 法による測定可能年代とウラン濃度 (左は約1時間, 右は約40時間計数作業するとして)

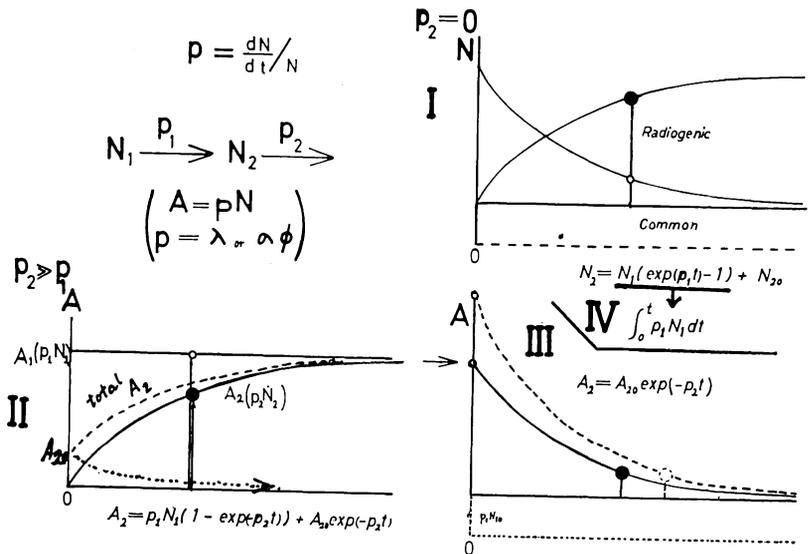


Fig. 13 各種年代測定法の原理

すように試料中のウラン濃度に左右される。さて年代測定についてはこの自発核分裂による Fission Track 法以外、周知のように、放射性核種の壊変、生長を利用する方法がある。それらの原理を一般的に考え Fig. 13 をつくった。

同図(I)は放射性核種 N_1 が壊変して安定核種 N_2 になるとき、 t 時間後の現時点での N_1 量と N_2 量を測定して年代を求める場合にあたる。④式の $P_2 = 0$ (N_2 安定なる故)として

$$\begin{aligned} N_2 &= -N_{10} (e^{-P_1 t} - 1) && \text{これに③式を用い} \\ &= N_1 (e^{+P_1 t} - 1) \end{aligned}$$

この式から t が求まる。この実例としては $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$ 法, $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$, $^{87}\text{Sr}-^{87}\text{Rb}$ 法さらに U-He 法などがあるが、実際には $t=0$ においても安定核種 N_2 があると、その量 N_{20} の補正が問題となる。すなわち U, Th-Pb 法では radiogenic Pb 以外の common Pb が, K-Ar 法での excess Ar の問題などが、誤差の原因となる。なお、古生物学的試料についても、K-Ar 法のほか、最近「さんご」などにつき微量 He 測定法の進歩にともない、割合若い年代(第3, 4紀)の試料へのU-He法の適用が検討されつつある (SCHAEFFER, 1967)。

次に Fig. 13 (II) の場合は娘核種 N_2 も放射性的のときで、現時点での親娘両放射性核種の放射能比を測定して年代を求めうる。このとき娘の放射能は、丁度 Activography を説明した⑥式 ($P_1 \ll P_2$ を仮定) の P_1 を $\sigma_1 \phi$ でなく親核種の壊変定数 λ_1 とおけばよい。この実例としては、 ^{230}Th , ^{231}Pa 生長法などがある (阪上・1967)。この方法は、この両核種の半減期の点よりみて、 ^{14}C 法が微量測定の困難と現世 ^{14}C 混入による誤差を生じやすい数万年以上の年代測定にとくに有効であり (Fig. 14), われわれの研究室ではとくに ^{231}Pa 法の開発にもつとめた (KOMURA and SAKANOUÉ 1967)。

なおこの方法でも、 $t=0$ で存在した娘核種の量 (その放射能 A_{20}) の補正が、正確な年代を求めるためには、とくに若い試料ほど問題であり、このことは Fig. 13 (II) に式と図 (点線) で示したが、実例などについては前記論文(A)とともに本誌の小西・大村・浜田の論文を参照されたい。本法による測定年代の範囲限界はこのほか、 α スペクトルによる ^{230}Th , ^{231}Pa 定量の信頼しうる限界 (α スペクトロメーターバックグラウンドと関係) にも左右され、ひいては試料中のウラン含有量が問題となる。Fig. 15 では、定量限度を、測定器のバックグラウンド 0.02 ~ 0.04cpm, 測定時間 3000 分ときの標準偏差の4倍 (0.010 ~ 0.014cpm) までとして、試料中のウラン量と、 ^{230}Th 法, ^{231}Pa 法の最低測定年代の限界を示した。なお化石骨試料への本法の適用はソ連の CHERDYNTSEV のグループにより検討されている (阪上 1968b)。

さらにある放射性核種初期量が推定されれば、それと現時点でのその核種の残存量から年代を測定しうる (Fig. 13 (III))。古生物学的にも利用されている ^{14}C 法は、宇宙線による二次中性子と空気中の ^{14}N との (n, p) 反応による ^{14}C の生成と、その放射性壊変による減衰が放射平衡に達しているものとし (II の場合 $t > 10 \times \frac{0.693}{\lambda_2}$ となったとき)、現在の平衡 ^{14}C 量を過去の初期値に等しいと仮定して、これとの関連を断った系 (生物の死) におけるその減衰を利用するものであり、古生物学に適用する場合の問題は本誌木越論文

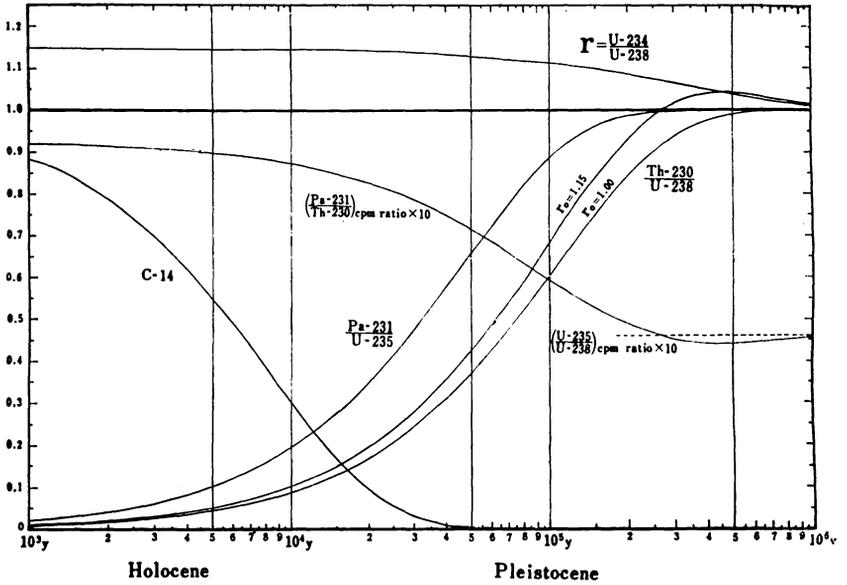
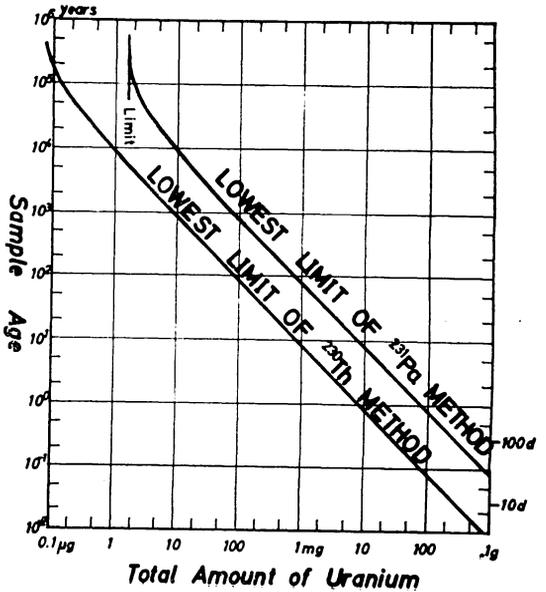


Fig. 14 放射能比の時間的変化

Fig. 15
²³⁰Th, ²³¹Pa 生長法による測定可能年代とウラン濃度



も参照されたい。なお、この方法に類するものとして、海洋に生成したさんご等の生物ではその $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 放射能比が海水の一般的な値 1.15 を初期値としてもち、過剰 ^{234}U 減衰により $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ が 1 に近づくことを利用する方法が考えられる。この方法においては測定誤差の大きなことなどのため、たとえ正確な年代を求めることは困難としても、われわれの研究においても本法は ^{230}Th , ^{231}Pa 年代の補足的裏付けの役割をはたしえた。このほか海底土コア-試料などに適用される ^{230}Th , ^{231}Pa 減衰法 (阪上・1967) もこのⅢの場合に相当する。このときも試料中のウランが多いとそれとつねに放射平衡にある娘 ^{230}Th , ^{231}Pa の補正を加える必要がある。

以上Ⅰ, Ⅱ, Ⅲの3つの型に年代測定法を大別したが、はじめのべた Activography もいわくⅡ, Ⅲのくみ合せに類似する。また Fission Track法, そのほか Thermo-luminescence 法などのように、放射性壊変に起因する効果の蓄積量を求めて年代を推定する方法(Ⅳ)は、(Ⅰ)の生長曲線と同じ時間的關係となる。

このように核種の壊変生長とその時間的因子を利用する放射化学的方法が、ある場合には古生物学にも有効なことが理解されると思う。最後に Activography 実験には中西孝, 吉岡満夫両氏の協力をえていることを申しそえ、感謝する次第である。

文 献

- KOMURA, K. and SAKANOUÉ, M. (1967), Studies on the dating methods for Quaternary samples by natural alpha-radioactive nuclides. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, vol. XII, no. 1, p.21~66.
- 阪上正信 (1967), ウランおよびアクチノウラン系列放射性同位体非平衡系による年代測定法。第四紀研究, 6巻, 4号, p.121~223.
- SAKANOUÉ, M., KONISHI, K., and KOMURA, K. (1967), Stepwise determinations of thorium, protactinium and uranium isotopes and their application for geochronological studies. IAEA Symposium on Radioactive Dating and Methods of Low-level Counting, (SM-87/28), STI/PUB/152, p.313~329. (本文中で論文(A)と略記)
- 阪上正信 (1968a), Fission Track など荷電粒子の固体内飛跡とその応用. *Radio isotopes*, vol.17, no.5, p.217~229.
- (1968b), Fission Track 法およびウラン系列非平衡法による年代測定. 考古学と自然科学, 1号, p.32-45 (京都大学原子炉実験所編).
- ・高木友雄・吉岡満夫・中西 孝 (1968), 放射化オートラジオグラフ法, フィッショントラック法による元素分布の検討. 地球化学討論会講演 (東工大昭和43年10月) 要旨集講演 2 A 2.
- SIPPEL R. F. and GLOVER E. D. (1964), Fission damage in calcite and the dating of carbonates. *Science*, vol. 144, p.409~411.
- SCHAEFFER, O. A. (1967), Direct dating of fossils by the helium-uranium method, IAEA Symposium (SM-87/60), STI/PUB/152, p.395~402.

造礁サンゴの ^{230}Th および ^{231}Pa 年令と ^{14}C 年令*

大村明雄**・小西健二**・浜田達二***

はじめに

地質学において、放射性同位体は、主に時間経過を知る時計として用いられてきた。年代測定に利用される核種は多くを数えるに至っているが、用いられる核種はそれぞれ固有の半減期で壊変する為、それぞれの方法により求められる年令には限界がある。本小論では南西諸島産造礁サンゴ（化石および現生試料）中の ^{234}U （以後 UII と記す）・ ^{238}U （UI）・ ^{230}Th （Io）・ ^{232}Th （Th）・ ^{231}Pa （Pa）および ^{14}C について分析を行い、Io および Pa 成長法（以後単に Io および Pa 法と記す）と ^{14}C 減衰法（ ^{14}C 法）によって求められた年令の比較について述べ、諸賢の御批判を仰ぐ次第である。

Io および Pa 年令と ^{14}C 年令の比較について

Io および Pa 法は造礁サンゴ類・軟体動物二枚貝および巻貝類・オオライト・化石骨など、主に化石硬組織を材料として適用されてきた報告例が多いが化石土壌、泥炭、火山岩、地下水などにも用いられ、炭素を含むほとんどの試料に適用されている ^{14}C 法より限られるとはいえ、かなり広い適用範囲をもっている。化石硬組織を用いる方法としては、上述の方法以外に UII/UI 法および He/U 法も知られている。

用いられる核種の半減期の点からは、 ^{14}C が約 5,700 年と短いため ^{14}C 法で求められる信頼できる限界は数万年とされている。それに対し数万年の半減期をもつ Io (75,200 年) および Pa (32,480 年) を用いる Io および Pa 法はその適用限界を数 10 万年にまで延長することが可能であり、当然数万年以若の試料の場合、 ^{14}C 法と Io および Pa 法を併せて適用する事ができる。このようにいくつかの方法の有効範囲が重複するあたりの年令を示す試料について、全く異なる方法で照合する事は、より信頼性の高い年令を求めるという点で重要であろう。今までにも ^{14}C 年令と Io 年令を比較する試みは BLANCHARD (1963)・SACKETT ら (1963)・KAUFMAN ら (1965)・THURBER (1965)・THURBER ら (1965)、などによってなされてきた。それぞれの方法の詳細についてはここで省略し、 ^{14}C 法については木越 (1965) などを、また Io および Pa 法について阪上 (1967) を参照していただく事とし、本稿ではそれぞれの方法の前提についてのみ付記する。

上述のどの方法を用いても、生物遺体を材料とし、その生物が死亡した年代を正しく知る為には、死後現在に至る迄目的とする核種が溶脱したり或いは混入したりしては真の年令を求める事ができない。すなわち生物の死後現在に至るまで、時計となるべき諸核種について閉鎖系が保たれている事が第 1 の条件になる。その他 ^{14}C に法ついては、1) 生物

* Comparison of ^{14}C with ^{230}Th and ^{231}Pa ages of some hermatypic corals

** Akio OMURA, Kenji KONISHI 金沢大学理学部地学教室

*** Tatsuji HAMADA 理化学研究所

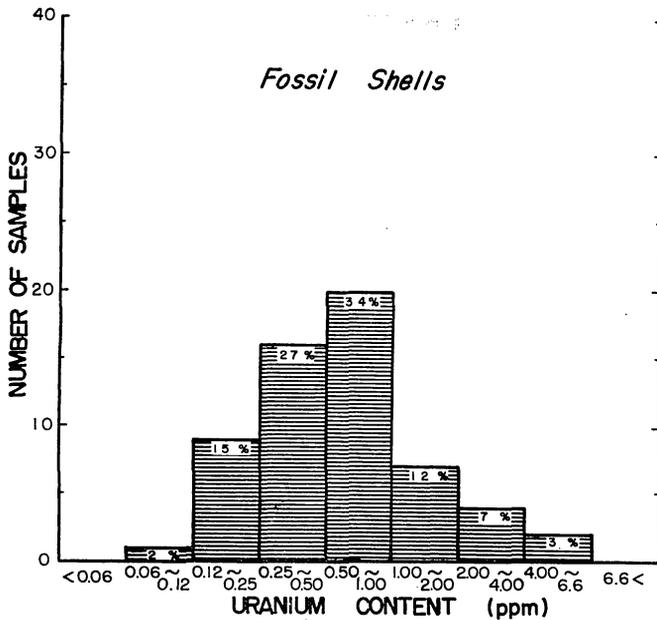
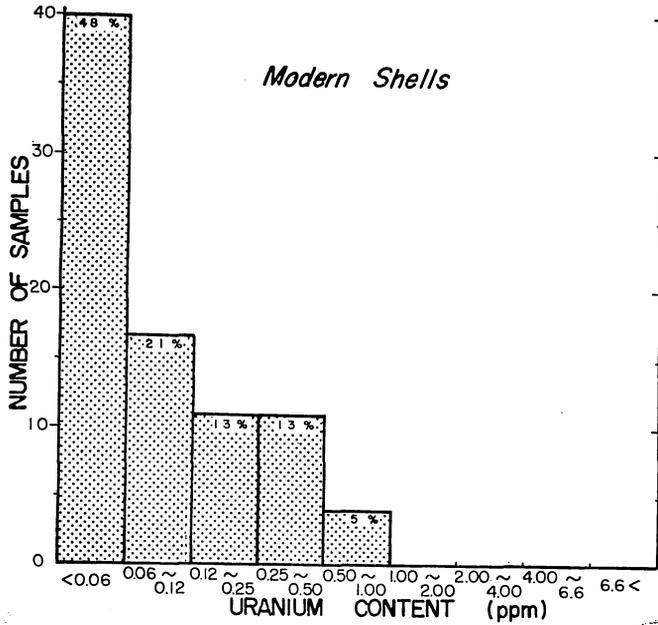
が生育したどの場所でも $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が一定であった事、2) その $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は現在・過去を通じて一定であること、3) 生物が生育中、体内に攝取した炭素は生育環境における $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と等しい組成を有していた事、が条件となる。また Io および Pa 法については生育中、生物体内には Io および Pa を含まないか、または含んでいたとしても無視される位少量でなければならぬ事が前提となる。したがって目的とする核種が正確に測定され、以上の仮定が成立している事が確認されれば、求められた年令は正しいはずであろうし、それぞれの方法で求められた年令を比較すると一致するはずである。

従来より ^{14}C 年令と Io 年令を比較する試みがなされてきた事は先に触れたが、必ずしも両年令に一致が認められものばかりではない (THURBER, 1965; THURBER ら, 1965; KAUFMAN ら, 1965)。この原因として、先にあげた仮定が成立していない事がまず考えられ、試料とする生物種毎に詳細な検討がなされねばならない。

THURBER ら (1965) は軟体動物については後述する BROECKER (1963) らと同様、信頼できる Io 年令を求める事は困難である事を指摘しながら、サンゴ試料について Io 年令と ^{14}C 年令が一致しない原因として、 ^{14}C 法の前提で述べた 2) が成立していない、すなわち少くとも過去 5,000~20,000 年の間に、海水の表層部において $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の経年変化があったためとしている。

軟体動物二枚貝類 および巻貝類の現生および化石試料について多数の分析値を示して BROECKER (1963) は、化石種中のウラン量が現生種中のそれより多い傾向が認められるとした。炭酸塩内のウラン量は結晶構造によっても規定されるため、アラレ石のみを分泌する二枚貝の貝殻を BROECKER (1963)・BLANCHARD (1963)・STEARNS ら (1965) および CHENG (1966) などの分析値にもとづき総括すると (第 1 図)、やはり化石種 (^{14}C 法による年令が求められる範囲のもの) には現生種に比べて、多量のウランを含むものが多い傾向を認める事ができる。この事は過去の海水中のウラン量が現在に比べて多かったか、或いは死後無機的な過程でウランが二枚貝および巻貝の殻中に混入したと推論される。前の推定は、同じアラレ石からなるサンゴ試料で同様の傾向が認められない事から否定されよう。したがって、もしトリウムおよびプロトアクチニウム同位体がウランと同じように混入がなく、同時に溶脱されていないならば軟体動物遺骸から求められる Io および Pa 年令は当然 ^{14}C 年令より若い年令を示し、真の年令は求められた年令より少くとも古いと結論する他はない。

しかし同じ軟体動物を用いても別の要因で逆の結果が生ずる事もある。すなわち真の年令に比して古く出る場合である。Lake Bonneville および Lake Lahontan の陸水域に生育した軟体動物化石を主に分析した KAUFMAN ら (1965) は、 ^{14}C 年令と Io 年令を比較し、Io 年令が一般に古く出る傾向を認め、その原因として、生物の死後硬組織内に Io が無機的な過程を経て混入したためと考えた。無機的な混入がトリウム或いはウラン同位体について行われたとすれば、試料中の全 Io は生育中に導入された UII の死後壊変によって形成されたものと、死後無機的に混入した Io、さらに死後無機的に混入した UII からの壊変によって形成された Io との総量になる。またトリウムおよびウラン同位体が無



第1図 現生および化石軟体動物殻中のウラン量

機的に混入した時期がいつであるかについても考慮しなければならない。例えばIoだけが混入した場合を考えると、その混入が生物の死後早い時期であれば、混入したIoは現在に至る迄に時間の経過とともに減衰しているはずであるし、ごく最近になって混入したとすれば、ほとんど減衰しないで残っているはずである。またウランの混入の場合は、混入時期が早ければIo混入の場合とは逆に、UIIの壊変によってIoが形成され続け増加しつつあるが、最近になって混入したとすればほとんど形成されていない事になる。したがってウランおよびトリウム同位体が無機的な過程を経て混入したとすれば、その量とともに混入時期についても検討しなければならない。

KAUFMANらは、求められた見掛けのIo年令から真の年令を求めるには、化石試料中のTh量から混入したIo量を推定できるとして次式を提示した。

i) 2万年より若い場合

$$(Io) \text{ rad.} = (Io) \text{ total} - 1.50Th$$

ii) 2万年より古い場合

$$(Io) \text{ rad.} = (Io) \text{ total} - 1.7The^{-\lambda_1 t}$$

上式で(Io) rad.はUIIの壊変から形成されたIo量、(Io) totalは測定された全Io量、 λ_1 はIoの壊変定数を示す。上式を導いた彼らの方法は、信頼できる ^{14}C 年令が求められた化石試料について、その年令を示すべきIo量をウラン量から計算によって求め、測定された全Io量からその値を差引いて古いIo年令を示す原因となる混入Io量を推定した。このようにして求められた混入Io量とTh量の測定値から、混入したトリウムのIo/Th比が 1.5 ± 0.17 であるとしたが、混入時期が生物の死の直後であったとすると、混入Ioの減衰も考慮しなければならず、2万年以上の試料についてはii)式の方が良いとした。

最後の例と同様、Io年令が真の年令より古く出る結果は、生物が生育中に既に体内にIoを攝取していた場合にも起りうる。OSMONDら(1965)およびSAKANOUÉら(1967)によって、測定可能量のIoが現生サンゴ試料内より検出されている。前者はFlorida付近の現生試料が平衡量の0.01~0.10% (年令に換算して1,000~12,000年)のIoを含む事を報告し、後者は沖繩久米島産現生サンゴ中にも $1.5 \pm 0.2\%$ equil (1,600±200年を示す)Ioが含まれる事を明らかにした。しかしながら、これらに対しBROECKERら(1965)・VEEH(1966)らは太平洋中央部の島々からの現生サンゴ試料中のIoは測定可能量含まれていないか、もし含まれていてもほとんど無視される量であるとしている*。当然BROECKERらおよびVEEHが分析を行った試料が化石として産する場合は真の年令を示すはずであるし、OSMONDらおよびSAKANOUÉらの試料の場合は、見掛けのIo年令は真の年令より古くなるはずである。

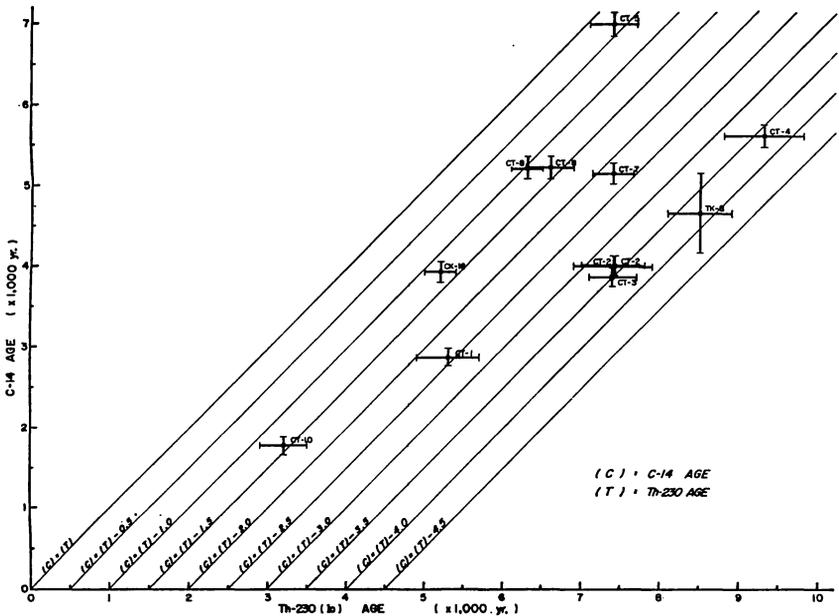
以上の様に同じ種類の生物でも初生的にIoを含む事もあり、含まない事もあるようだが、これはその生物の生育環境、すなわち生育した水塊間において、海水中に含まれているIo量に差異があると推定される。

* THURBER (私傳)

化石サンゴ試料の分析結果

試料

既に多くの研究者によって指摘されたように、ウラン量および結晶型の点から、少なくともウランについて閉鎖系が保たれてきたと推定される化石サンゴ試料を用い、同一試料をIo法、Pa法および¹⁴C法の異なった3方法を用いて年代測定を行った。分析試料は台湾産 (CT series) 10試料、鹿児島県喜界島産 (CK series) 1試料および千葉県館山市香谷産 (TK series) 1試料の計12試料である。なお分析方法はKOMURAら(1967)の方法にほぼ従ったので、ここでは省略する。



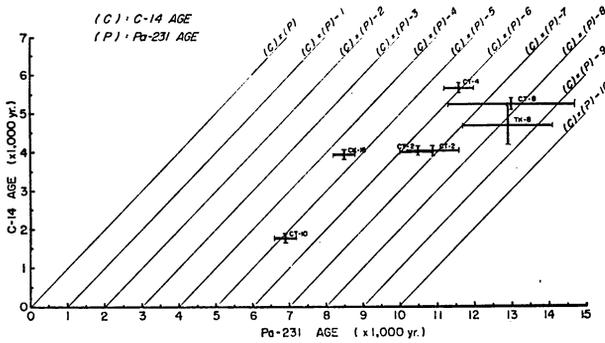
第2図 化石サンゴ試料から得られた見掛けのIo年令と¹⁴C年令の比較

分析結果

それぞれの方法で求められた年令を比較したところ(第2・3図), Io年令・Pa年令とも¹⁴C年令より古い年令を示す傾向がある。すなわちIo年令と¹⁴C年令との差は約500~3,500年, Pa年令と¹⁴C年令との差は約4,000~9,000年である。

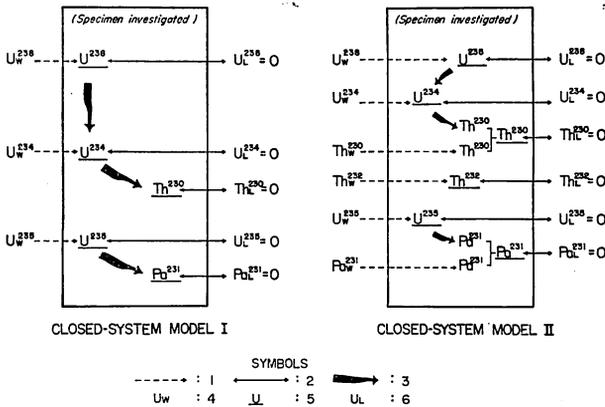
考察

¹⁴C年令が真の年令よりも若い値を示す原因として、いくつかの要因が考えられるが、



第3図 化石サンゴ試料から得られた見掛のPa年令と¹⁴C年令の比較

それらの中でも最も大きな要因として、試料中に modern carbon が混入した事が挙げられる。NEWELL (1961) によって、年令10万年の炭酸塩試料中に現生の炭酸塩が重量にして0.01%混入した場合、見掛けの¹⁴C年令は74,000年にまで減ると報告されている。その他、1) ¹⁴C濃度が地質時代を通して変化した為、或いは2) ¹⁴Cの地球上の分布が不均一であった為、試料中に初生的に取り込まれた¹⁴C量の推定に誤りがあるといった要因も考えられるが、これらの点については先に述べた THURBER ら (1965) および木越 (1965) によって検討されているが、ここではむしろ Io および Pa年令が真の値よりも古い年令を示す原因について考察する。



第4図 ウラン・トリウム・プロトアクチニウム同位体についての閉鎖系モデル (1, 生化学的な導入; 2, 無機的な溶脱或いは混入; 3, 放射性壊変; 4, 海水中のウラン; 5, 測定された試料中のウラン; 6, 無機的に混入或いは溶脱したウラン)

Io および Pa 法を適用する場合、ウランおよびアクチノウラン系列中の諸核種について閉鎖系が保たれている試料を用いなければならない事は繰り返し述べた通りである。すなわち試料中の Io および Pa は、U 及び AcU からそれぞれ壊変によってのみ形成されたもの、換言すれば時間の経過に伴って成長したものでなければならない。生物遺骸を試料とする場合、その生物が生育中に既に海水中の Io および Pa を取り込んでいては真の年令を知る事は困難になる。また分析試料中に Io および Pa を含む陸源物質（粘土鉱物など）が付着していても同様の事が考えられる為、分析を行う以前の試料洗浄には細心の注意を払わねばならない。すなわち第4図に示したモデルⅠの様に、生育中は生物体内にウランだけが海水から取り込まれ、Io および Pa は生物体の死後それらの壊変によってのみ形成される事が最も理想的である。Io は Th と化学的に全く同じ挙動をすると考えれば、Th が検出される化石試料では初生的な Io が含まれていると推定され、少なくとも Io 法については理想的な試料とは言えない。事実 BROECKER ら（1965）は信頼性の高い年令を知る為の基準の一つとして、試料中の Th 量を挙げ、Io/Th 比が20以下の試料は不適當であると報じている。実際現生サンゴ試料の分析結果では、先述した通り大陸周辺部から得られた試料は明らかに Io を含み（OSMOND ら、1965；SAKANOUÉ ら、1967）、大洋中の試料では Io はほとんど無視できるとされている（BROECKER ら、1965；VEEH, 1966、その他）。前者の様な場合、仮りに閉鎖系が保持されてきたとしても、第4図中のモデルⅡを考えなければならない。結局試料の生育環境、すなわち大陸からの影響を受けるような海域であったか、或いは全く受ける事のない場所であったかによって試料中に初生的な Io が取り込まれたか否かが支配されている様に思われる。現在までに筆者らが得た分析結果、南西諸島産化石サンゴ中に、ほとんどの場合 Th が測定可能量検出されている（最も多いもので 0.535 ± 0.014 ppm）事は上述した推論で説明されようし、これらから真の Io および Pa 年令を知るには初生的な Io および Pa（時間の経過につれて減衰する）量を差引かねばならない（SAKANOUÉ ら、1967）。

南西諸島産現生サンゴについては SAKANOUÉ ら（1967）が沖繩久米島より1試料分析結果を報告しているが、筆者らはさらに他地域から得た試料を分析し、初生的な Io および Pa 量を中心に検討したので次に記す。

現生サンゴ試料の分析結果

試料

分析試料は四国室戸岬産2試料、沖永良部島産9試料、与論島産3試料、および沖繩・台湾産各1試料の合計16試料である（第5図）。これらのうち室戸岬産（海浜への打上げ試料）以外はいずれも海面下約1.5mの礁湖中から採集された。

分析方法は化石試料と同様である。分析以前に、付着物質（穿孔貝殻、有孔虫殻、細粒の陸源物質など）を完全に除去するために、試料を0.5~1.0cmに粉碎し、肉眼で異物を除いた後、超音波による洗浄を充分に行った。

第1表 現生サンゴ試料の分析結果

SAMPLE NUMBER	U-238 (ppm)	U-234/U-238	Th-230 (d/m/g)	Th-232 (ppm)	Th-230/Th-232 ACTIVITY RATIO	Pa-231 (d/m/g)	Pa-231/Th-230
CEM-1	—	—	0.079 ± 0.002	0.116 ± 0.005	2.86 ± 0.14	0.0168 ± 0.0008	4.63 ± 0.29
CEM-2	—	—	0.072 ± 0.003	0.186 ± 0.008	1.65 ± 0.10	0.0086 ± 0.0004	2.60 ± 0.15
CEM-3	2.63 ± 0.05	1.18 ± 0.03	0.052 ± 0.002	0.090 ± 0.005	2.40 ± 0.16	0.0059 ± 0.0003	2.50 ± 0.14
CEM-4	3.43 ± 0.08	1.09 ± 0.03	0.019 ± 0.001	0.032 ± 0.002	2.45 ± 0.17	0.0113 ± 0.0005	12.8 ± 0.8
CEM-5	1.90 ± 0.08	1.18 ± 0.07	0.019 ± 0.001	0.052 ± 0.002	1.52 ± 0.09	0.0081 ± 0.0005	9.38 ± 0.66
CEM-6	2.61 ± 0.13	1.16 ± 0.07	0.022 ± 0.001	0.032 ± 0.002	2.80 ± 0.23	0.0143 ± 0.0005	16.5 ± 0.9
CEM-7	2.86 ± 0.13	1.15 ± 0.07	0.027 ± 0.002	0.068 ± 0.005	1.68 ± 0.17	0.0070 ± 0.0003	5.64 ± 0.43
CEM-8	2.75 ± 0.03	1.16 ± 0.03	0.013 ± 0.001	0.039 ± 0.003	1.42 ± 0.12	0.0029 ± 0.0003	4.76 ± 0.51
CEM-9	2.29 ± 0.06	1.04 ± 0.03	0.015 ± 0.001	0.015 ± 0.001	5.34 ± 0.57	0.0046 ± 0.0002	6.72 ± 0.48
CYM-1	2.75 ± 0.06	1.16 ± 0.03	0.030 ± 0.001	0.068 ± 0.003	1.86 ± 0.14	0.0040 ± 0.0002	2.91 ± 0.18
CYM-2	2.82 ± 0.14	1.18 ± 0.08	0.016 ± 0.001	0.037 ± 0.002	1.75 ± 0.12	0.0034 ± 0.0002	4.76 ± 0.30
CYM-3	3.51 ± 0.07	1.09 ± 0.03	0.020 ± 0.001	0.044 ± 0.003	1.86 ± 0.14	< 0.001	—
CSM-1	2.67 ± 0.05	1.10 ± 0.03	0.121 ± 0.005	0.371 ± 0.019	1.37 ± 0.09	0.0238 ± 0.0015	4.26 ± 0.32
CTM-1	2.57 ± 0.05	1.16 ± 0.03	0.024 ± 0.002	0.043 ± 0.004	2.29 ± 0.27	—	—
CSM-1	2.45 ± 0.10	1.14 ± 0.06	0.061 ± 0.002	0.120 ± 0.005	2.13 ± 0.11	< 0.001	—
CSM-2	2.65 ± 0.05	1.07 ± 0.03	0.052 ± 0.002	0.110 ± 0.005	1.98 ± 0.11	0.0050 ± 0.0002	2.09 ± 0.10

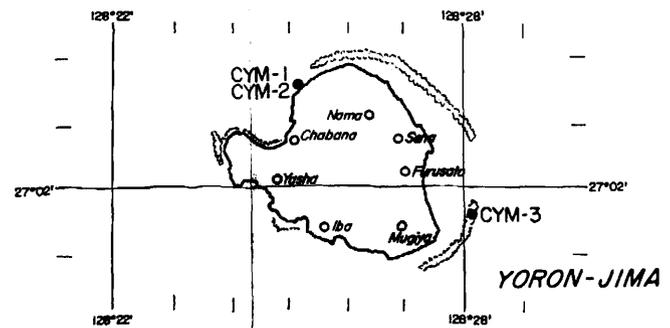
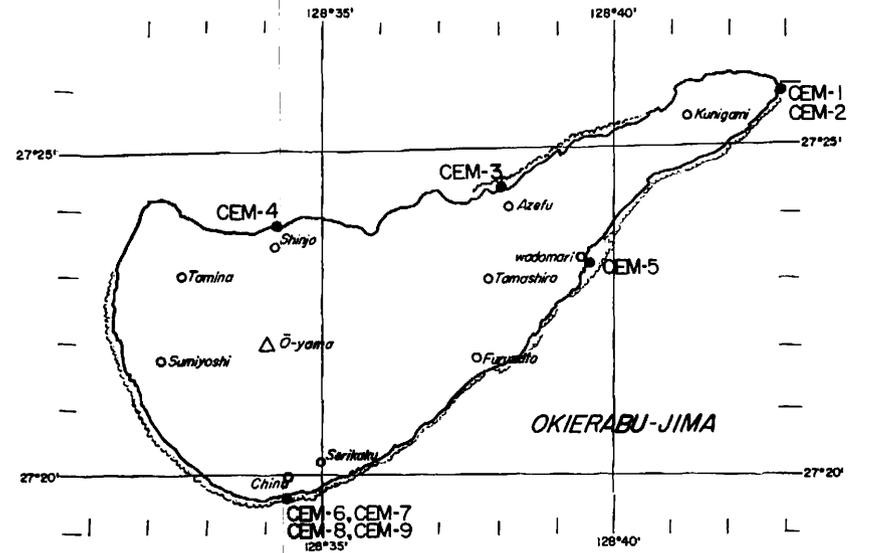
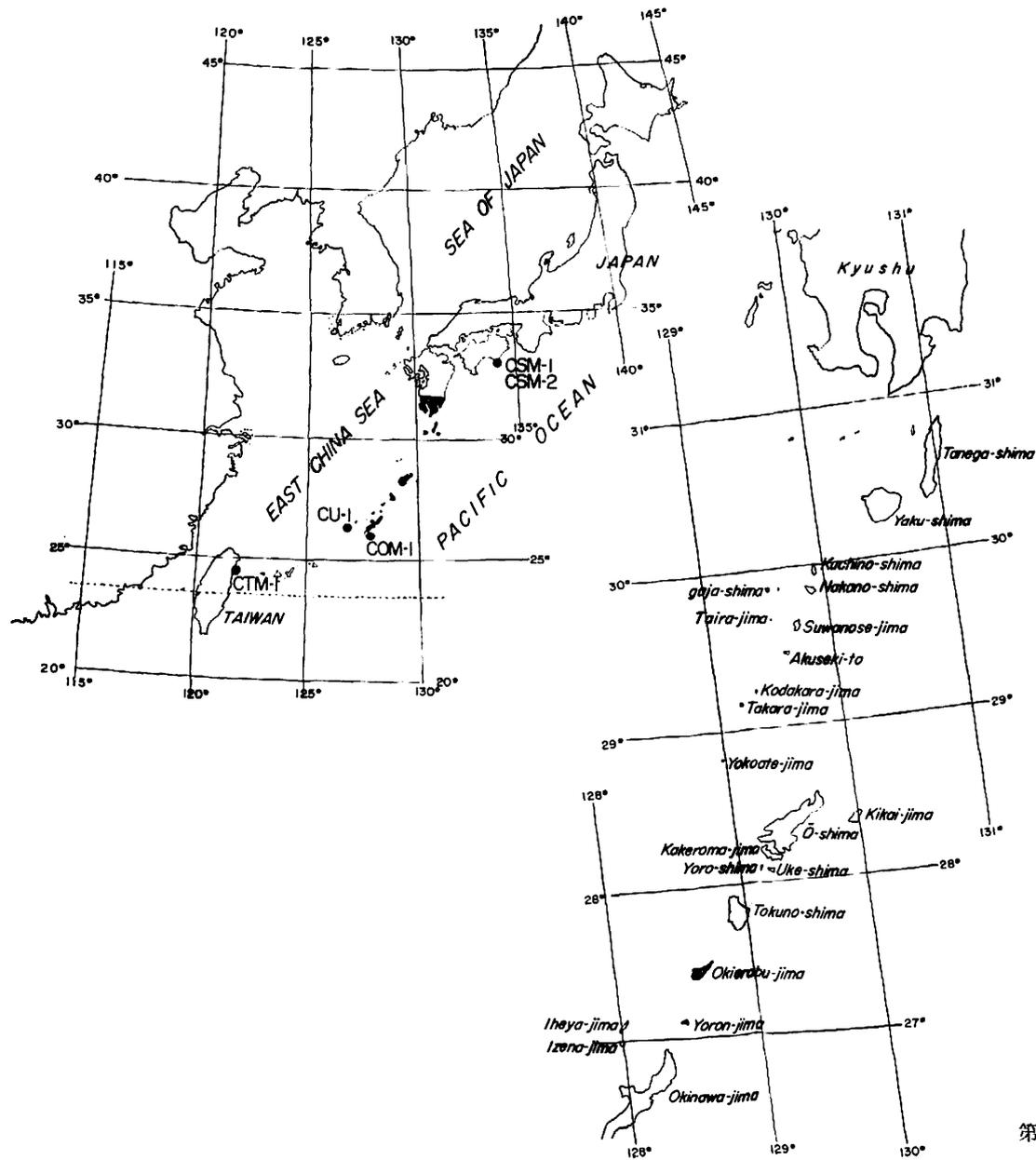
分析結果

第1表に分析結果を総括する。なお表中に示されている誤差は計数値から統計的に求められた値である。ウラン量——全試料が誤差を含め2~3.5ppmの範囲内に入り、海水中のUI/Ca比に近い事が明らかである(海水Ca, 0.4g/l; U, 3×10^{-6} g/lとしてウラン2.7ppmとなる)。先に第1図に示した同じアラレ石の二枚貝類の場合は、海水と非平衡量のウランを摂取する事から、海水から生物体内に取り込まれるウラン量は鉸物種のほかに生物の種類によっても支配される事は明らかである。さらにサンゴ試料の中でも、特に*Acropora*属に分類されるもの(CEM-7および-8)においてウラン量が同一地点で採集された別属の試料(CEM-6および-9)と比較して多く、同時に他地域の*Acropora*属試料(CEM-4, CYM-1, -2および-3)においても比較的多量のウランが検出される。この事は化石試料より同様な点を指摘した BROECKERら(1968)の結果と一致し、生物分類群の属以上の単位でもウラン摂取量に差があるものと思われる。

UII/UI比——分析された14試料ではUIIがUIに比べて4~18%過剰である事が認められる。天然水におけるこの比の異常は先述の如く年代測定の一方法(ウラン比法)として適用されるに至っている。しかしながら測定誤差が大きい事、或いは陸水の影響により初生的な比に差が生ずる事などでこの方法を適用する事は困難である。第1表に示した分析結果でも、0年を示すはずの現生サンゴ試料において、測定誤差が大きい事および一定の比を示さない事から、UII/UIの比に基いた年代測定は不可能と思われる。

Io, ThおよびPa量——CYM-3およびCSM-1の2試料のPa量は測定限界量以下であるが、その他の試料中にはIo, ThおよびPaが測定可能量含まれる事が確認された。

すなわち OSMONDら(1965)のFlorida海岸産の現生サンゴ試料と同様、SAKANOUÉら(1967)によって示された様に、南西諸島産現生サンゴ中に初生的なIoおよびPaが含



第5図 現生サゴン試料の採集地点

まれる事が明らかになった。結局、前述した大陸周辺に生育するサンゴは初生的に Io および Pa を海水から摂取しているという仮定は成立する。第2表はこれら当然年令0を示すはずの現生サンゴの Io/UII および Pa/AcU 比から求められた見掛けの年令を示している。

第2表 現生サンゴ試料の示す見掛けの Io および Pa 年令

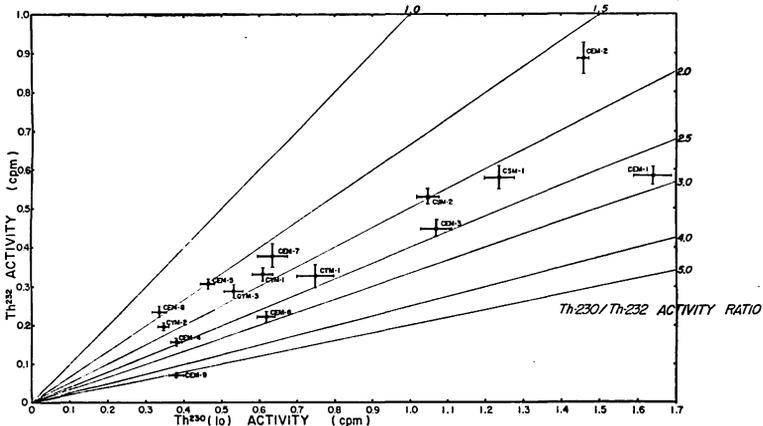
SAMPLE NUMBER	Th-230 AGE	Pa-231 AGE	Pa-231 AGE Th-230 AGE
CEM-1	3,800 ± 100*	5,500 ± 500*	2.50 ± 0.15*
CEM-2	3,400 ± 100*	4,700 ± 200*	1.35 ± 0.05*
CEM-3	2,300 ± 100	3,300 ± 200	1.43 ± 0.09
CEM-4	760 ± 40	1,800 ± 200	6.31 ± 0.42
CEM-5	1,700 ± 60	6,300 ± 500	5.25 ± 0.50
CEM-6	1,200 ± 80	8,300 ± 500	6.92 ± 0.61
CEM-7	1,400 ± 100	3,500 ± 200	2.50 ± 0.25
CEM-8	650 ± 40	1,400 ± 100	2.15 ± 0.23
CEM-9	870 ± 50	2,900 ± 100	3.33 ± 0.26
CYM-1	1,400 ± 70	2,100 ± 100	1.50 ± 0.10
CYM-2	870 ± 60	1,700 ± 100	1.95 ± 0.18
CYM-3	760 ± 40		
COM-1	5,700 ± 300	14,400 ± 900	2.53 ± 0.23
CTM-1	1,200 ± 80		
CSM-1	3,200 ± 200		
CSM-2	2,800 ± 100	2,700 ± 100	0.96 ± 0.05
CU-1**	1,600 ± 200	3,600 ± 800	2.25 ± 0.57

(* UI = 2.7ppm, UII/UI = 1.15 として計算されている; KOMURA ら, 1967 より引用)

Io および Pa 法への応用

以上の様に南西諸島産現生サンゴ中に Io および Pa が測定可能検出される事から、同地域の化石サンゴ試料中にも初生的な Io および Pa が含まれていると推定する事に矛盾はないと思われる。したがって先に示した化石サンゴ試料の Io および Pa 年令は、測定された Io 或いは Pa の全てが試料中の UII および AcU から壊変によって形成されたものだけでなく、一部が初生的なものである為に、見掛けは真の年令および¹⁴C年令より古く出たと説明されよう。真の年令を知るには初生的に取り込まれた Io および Pa 量を知り、果してそのどれだけが減衰後現在残存しているかを知らねばならない。

現生試料の分析結果、各試料毎に求められた Io/Th の activity ratio は1試料 (CEM-9) を除いてほとんどが

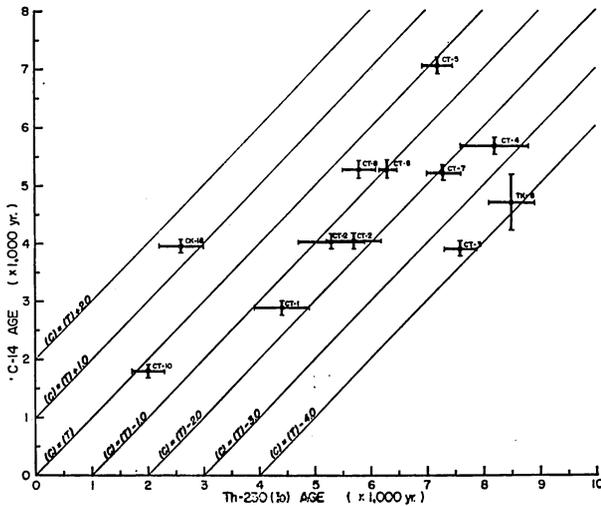


第6図 現生サンゴ試料中のトリウム の Io/Th 比

1.5~3.0の範囲内(平均2.21)に入る事が明らかになった。この比がほぼ一定範囲内に入る事から、化石試料中のTh量が求めれば、初生的なIo量を概算する事ができよう。筆者らは次式によって、試料中でUの壊変によってのみ形成されたIo量を推定し、補正Io年令を求めた。

$$(I_o)_{rad.} = (I_o)_{total} - 2.21 \text{ The}^{-\lambda_{I_o} t}$$

第2図で ^{14}C 年令とIo年令の比較を行ったが、上の方法で求められた補正Io年令と ^{14}C 年令を比較すると第7図の様になり、幾分両者の差が減少した。しかしながら依然と



第7図 化石サンゴ試料から得られた ^{14}C 年令と補正Io年令の比較

して、両方法から求められた年令が一致しない。この事は ^{14}C 年令自身にも問題があるにせよ、上記の補正年令が必ずしも真の年令を示していない為であろう。ここでは試料中のThを専ら初生的に取り込まれたと考えたが、試料が死後現在に至るまで完全に閉鎖系を保持してきた場合はその推定が正しいと思われるが、もし比較的最近になってThが混入した場合は、同時に混入したと思われるIo量の推定ができない。すなわちThの混入時期とそれに伴って混入したIo量を正確に求めなければこの問題は解決できないと思われる。

Pa年令がIo年令の場合と同様、真の年令より古くなる原因は、Io年令で述べた初生的なPaにある事が、現生試料の分析結果明らかである。しかしながら現生サンゴ中のPa量は非常に広範囲にばらつき(ほとんど negligible から $0.0238 \pm 0.0015 \text{ d/m/g}$)、その平均値を取る事に意味がないと思われる。したがってPa法によって真の年令に近い年令を求める補正の方法を筆者らは今のところ明らかにする事はできない。ただはっきりした関係

式を示す事はできないが、現生試料において初生的な I₀ が多いものは概して Pa 量も多い傾向が若干認められるので、化石試料において Th 量から推定された I₀ 量を用いて将来初生的な Pa 量を推定する事が可能になるかもしれない。しかしトリウム同位体とプロトアクチニウム同位体の化学的挙動がほぼ同じという事が実証されない限りは不可能と思われる。筆者らは現在のところ、現生試料中の Pa 量 ($7.4 \pm 1.5\%$ equil.) を用いて補正を行った SAKANOU ら (1967) の方法* に従っているが、初生的な Pa 量を推定する事は今後解決されねばならない問題の一つであろう。

お わ り に

本小論では主に数千年オーダーの化石サンゴ試料を用い I₀ および Pa 年令と ¹⁴C 年令を比較した。その結果見掛けの I₀ および Pa 年令は ¹⁴C 年令よりも古くなる傾向が認められた。その原因の一つとしてサンゴが生育時海水から体内に取り込まれた初生的な I₀ および Pa を推論し、その推論が正しい事を、化石産地付近の現生サンゴ試料を用いて実証した。すなわち南西諸島産化石サンゴ試料の場合、見掛けの I₀ および Pa 年令から、初生的な I₀ および Pa を差引いた補正された年令を求めなければならない事を示した。補正年令のうち I₀ 年令については、現生試料中のトリウムの I₀/Th 比から、初生的な I₀ 量を推定して求める事ができるが、Pa 年令については初生的な Pa 量を推定する方法がなく、本稿では補正年令を求める事ができなかった。

筆者らはサンゴ試料より間接的に、大陸周縁部と大洋中央部との水塊間において、海水中に含まれているトリウムおよびプロトアクチニウム同位体量に差異があるものと推定しているが、この様な差異が水塊毎にどのように変動するものか、従来の報告 (例えば SACKETT ら, 1953) よりも一層詳しい検討が望まれる。

I₀ および Pa 法は数十万年までの試料に適用されるとはいえ、本邦ではこの限界に近い

第3表 化石サンゴ試料から得られた ¹⁴C 年令, 補正 I₀ 年令および補正 Pa 年令の比較

SAMPLE NUMBER	CALCITE (WT%)	C-14 AGE	Th-230 AGE	Po-231 AGE
TK - 7	0	$7,870 \pm 70^*$	$7,400 \pm 400^{***}$	$6,300 \pm 1,000^{***}$
TK - 8	0	$4,700 \pm 500^*$	$7,400 \pm 400$	$9,400 \pm 1,200$
67-8-28-1	0	$> 37,800^{**}$	$41,000 \pm 2,000$	$38,000 \pm 2,000$
67-8-28-2	0	$> 37,800^{**}$	$39,000 \pm 1,000$	$36,000 \pm 1,000$

* University of Tokyo Radiocarbon Measurement - I

** Riken Radiocarbon Measurement

*** Analyzed by K. KOMURA (1967)

(TK, 千葉県館山市香谷沼隆起サンゴ礁産; 67-8-28-2 & -3, 鹿児島県大島郡喜界町荒木石灰岩産)

年令を示す試料は現在のところ発見されていない。筆者らは南西諸島一帯に分布する琉球石灰岩中の化石サンゴ試料を用いて、 ^{14}C 法の限界を越える年令を得ているが、第3表に示す鹿児島県喜界島の荒木石灰岩からの試料の様に、 I_0 および Pa 両方法を互いに照合しながら用いれば、かなり信頼性の高い年令を求める事が可能である。

また化石サンゴ試料の場合、年代測定には方解石を晶出していないアラレ石だけの試料を選定しなければならないとしたが、将来鋳物相転移に伴うウラン、トリウムおよびプロトアクチニウムの諸核種の挙動が明らかにされれば、閉鎖系モデルばかりでなく、方解石の晶出した試料についても開放系モデルにより、 I_0 および Pa 年令を求める事ができるかもしれない。既にこの様な試みははじめられている (ROSHOLT, 1967)。

報告を終えるにあたり、 $\text{U} \cdot \text{Th} \cdot \text{Pa}$ の分析には阪上正信教授をはじめとする金沢大学理学部放射化学教室の各位から終始懇篤な指導を頂き、また ^{14}C の分析には理化学研究所の浜田知子氏から御協力を得た。ここに深く感謝の意を表わす。さらに東京大学教養部地学教室の浜田隆士博士からは、沼隆起サンゴ礁の試料採集にあたり御教示を得、金沢大学教養部地学教室の松尾秀邦教授および大村一夫氏からは与論島産現生サンゴ試料を提供していただいた。併せてこの機会に謝意を表わす。

文 献

- BLANCHARD, R. L. (1963), Uranium decay series disequilibrium in age determination of marine calcium carbonates. St. Louis, Missouri, Washington Univ. Ph. D. thesis.
- BROECKER, W. S. (1963), A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. *J. Geophys. Res.*, vol.68, p.2817—2334.
- BROECKER, W. S. and THURBER, D. L. (1965), Uranium-series dating of corals and oolites from Bahaman and Florida Key limestones. *Science*, vol.149, p.58—60.
- BROECKER, W. S., THURBER, D. L., GODDARD, J., KU, Teh-Lung, and MATTHEWS, K. J. (1968), Milankovitch hypothesis supported by precise dating of coral reefs and deep-sea sediments. *Science*, vol.159, p.297—300.
- CHENG, M. H. (1966), Isotopic thorium and isotopic uranium compositions of modern and fossil molluscan shells. St. Louis, Missouri, Washington Univ. Ph. D. thesis.
- KAUFMAN, A. and BROECKER, W. S. (1965), Comparison of Th^{230} and C^{14} ages for carbonate materials from Lake Lahontan and Bonneville. *J. Geophys. Res.*, vol.70, p.4039—4054.

- 木越邦彦 (1965). 年代測定法, 222p. 紀伊国屋書店, 東京.
- KOMURA, K. and SAKANOUÉ, M. (1967), Studies on the dating methods from Quaternary samples by natural alpha-radioactive nuclides. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, vol.12, p. 21—66.
- KONISHI, K., OMURA, A. and KIMURA, T. (1968) ^{234}U - ^{230}Th ages of some Late Quaternary coralline limestones from Southern Taiwan (Formosa). *Geol. & Palaeont. Southeast. Asia* (edit. KOBAYASHI, T. & TORIYAMA, R.), vol.5, p.211—224.
- MEWELL, N. D. (1961), Recent terraces of tropical limestone shores. *Zeitschr. f. Geomorph.*, Supplemented, vol.3, (Pacific island terraces eustatic ?), p.87—106.
- OSMOND, J. K., CARPENTER, J. R. and WINDOM, H. L. (1965), $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ age of the Pleistocene corals and öolites of Florida. *J. Geophys. Res.*, vol.70, p.1843—1847.
- ROSHOLT, J. N. (1967), Open system model for uranium-series dating of Pleistocene samples. *IAEA Symposium*, SM—87/50, p.299—312.
- SACKETT, W. M., POTRATZ, H. A. and GOLDBERG, E. D. (1958), Thorium content of ocean water. *Science*, vol.128, p.204—205.
- SACKETT, W. M. and POTRATZ, H. A., (1963), Dating of carbonate rocks by ionium-uranium ratios. *U. S. G. S. Prof. Paper*, 260—BB, p.1053—1066.
- SAKANOUÉ, M., KONISHI, K., and KOMURA, K. (1967), Stepwise determinations of thorium, protactinium and uranium isotopes and their application for geochronological studies. *IAEA Symposium*, SM—87/28, p.313—329.
- 阪上正信 (1967), ウランおよびアクチノウラン系列放射性同位体非平衡系による年代測定法. 第四紀研究, vol.6, p.121—133.
- STEARNS, C. E. and THURBER, D. L. (1965), Th^{230} - U^{234} dates of Late Pleistocene marine fossils from the Mediterranean and Moroccan littorals. *Quaternaria*, vol.7, p.29—42.
- THURBER, D. L. (1965), The dating of molluscs from raised marine terraces by the $\text{Th}^{230}/\text{U}^{234}$ method. *Symposium on Marine Geochemistry*, NYO—3450—1, p.1—27.
- THURBER, D. L., BROECKER, W. S., and KAUFMAN, A. (1965), The comparison of radiocarbon ages of carbonates with uranium series ages. *Proc. 7th International Conference, Radiocarbon and Tritium Dating*, CONF—650652, p.367—382.
- VEEH, H. H. (1966), $\text{Th}^{230}/\text{U}^{238}$ and $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ ages of Pleistocene high sea level sea stand. *J. Geophys. Res.*, vol.71, p.3379—3386.

骨・貝殻などについての¹⁴C年代測定*

木越邦彦**

¹⁴C年代測定に適する試料としては、木片あるいは木炭について、貝殻および骨がある。貝殻や骨は地層中での保存はアルカリ性の環境の下ではかなり良く、試料としては過去に生存していた生物に直結したものである点で木片や木炭と異った編年の上での重要性をもっている。しかし¹⁴C年代の測定のための試料としては多少問題がある。

木炭や木片の¹⁴C年代は、木の生長した時期を示す、すなわちその生物（樹木）の生きていた年代を示すことは殆んど無条件に信頼しうるが、骨や貝殻についての¹⁴C年代は、その生物の生存していた時期を必ずしも示していない点に問題がある。本稿ではこの問題と、骨や貝殻についての¹⁴C年代測定の現状についてのべる。

1. 貝殻についての年代測定

1.1 無機炭酸塩を試料とした場合貝殻や有孔虫などの無機炭酸は、それを分離して炭素試料として¹⁴C年代を測定することは簡単にできる。通常、貝殻の類の炭素含有量はCaCO₃として計算された値の90%近いものが多く、20~数十グラムの量で測定値としてはかなり正確な値を出すことができる。しかしこの¹⁴C年代測定値が貝の生育した時期を示すためには、次の条件が必要である。

i) 貝殻をつくる原料となった水中の炭酸イオンが、その時の大気中の炭酸ガスと¹⁴Cに関して完全に交換平衡が成立していること。

ii) 地層にある期間の間に、貝殻の無機炭酸塩（主としてCaCO₃）と大気中のCO₂あるいは地下水中の炭酸イオンの間に交換反応が行なわれなかったこと。

これらの理想的な条件を完全に満足していることは殆んどないといってよいが、近似的には多くの場合これらの条件は満足されている。そして、げん密に条件を満たさないため引き起される誤差は、他の原因（測定誤差など）による誤差とほぼ同程度である場合が実際にはかなり多い。i)の条件が満足されない極端な場合は、水中に多量の炭酸イオンが含まれ、しかもその炭酸イオンが火山ガスや石灰岩の溶解によるものである時で、このような場合には、現在そこに生存するものについての¹⁴C年代が1000年B.P.を越すことも稀でない。しかしこのような異常な¹⁴C年代を与える場合には、その場所の水圏における炭酸イオンについての地球化学的考察から予測しうると考えてよいであろう。もっとも過去の環境と現在の環境が予想外の変化をしている場合には、この種の影響による大きな誤差が¹⁴C年代に含まれてくる可能性がある。

海水では、もし大気中の¹⁴CO₂が完全に平衡状態でとけこんでいれば、大気中の¹⁴C/¹²Cの比の1.012倍になっていることになる。この増加は、通常の炭素¹²Cより¹⁴Cが重いために引き起された同位体効果である。海洋中には大気中の50倍の量の炭素が炭酸イオ

* Radiocarbon dating on bone and shell samples.

** Kunihiiko KIGOSHI 学習院大学化学教室

ンとして含まれ、その中の ^{14}C の総量は従って大気中の約50倍含まれている。そのため ^{14}C の壊変によって失われる ^{14}c の量が大きく、しかも大気中のように混合による均一化が速くないため、 ^{14}C の濃度は、一般傾向として上層から深海へと減少している。このため実際には ^{14}C 濃度は表面混合層で大気中の濃度の0.97倍(平均値)100m以深の深海では0.91倍(平均値)となっている。 ^{14}C による年代測定を行う試料の木片と貝殻が、それぞれ大気中の CO_2 ガスおよび海水中の CO_3^{2-} , HCO_3^- イオンからつくられるときの同体位効果は、木の場合 ^{14}C が3.7% (平均値)低い濃度のものが、貝殻の場合0.7% (平均値)低い濃度のものができる。そのため、平均値としては、貝殻について測定された ^{14}C 濃度をそのまま木片について測定した値と同様に取扱って殆んど正しい年代値を与えることになる。しかし実際の海水では、表面海水中の ^{14}C 濃度は平均値からずれているために、 $\pm 2\%$ の ^{14}C 濃度の変動、従って ± 150 年程度の誤差は常にともなっていると考えるべきであろう。

地層中にあった間の炭酸イオンの交換反応については、貝殻のごく表面においてはある可能性が強いため、通常表面を稀酸で溶解し除去する方法がとられている。しかし個々の貝試料について、どの程度交換反応の影響があるかについての組織的な研究はあまり多くない。表面積の大きい貝殻の微粉末あるいは有孔虫などでは表面での交換反応の影響は明確にみられる。これらの試料を pH4 以上の水で洗ったのみで、4 万年以上の年代のものが3 万年以下の値を与えることが ERIKSSON and OLSSON (1963) によって報告されている。2 万年以下の若い年代のものについては表面の除去による明確な差は認め難い。

貝殻についての年代測定値とそれと共に出土した木炭についての測定値の比較は多数あり、一般にはよい一致を示している。一例として境崎貝塚の例をあげておく。

表 1 貝塚の貝と木炭の ^{14}C 年代

Code No.	試料	年代B.P.
GaK-722a	木炭, 境崎貝塚 -89~-90cm	3620 \pm 100
GaK-722b	貝, 同上	3560 \pm 100
GaK-723a	木炭, 境崎貝塚 -150cm	3630 \pm 90
GaK-723b	貝, 同上	3520 \pm 100

1.2 貝殻中の有機物を試料とした場合、貝殻中に含まれる conchiolin は新鮮な貝殻中に1~2%存在し、 10^4 ~ 10^5 年でそのうち1~5%位がペプチド結合がきれて溶出し去るといわれている。この conchiolin を試料として年代測定を行う研究は、conchiolin の回収に手間を要するためごく僅かしか行なわれていない。ここでは BERGER

et al. (1964) の行った ^{14}C 年代測定値を表2に示しておく。

2. 骨についての年代測定

骨の組成は生物の種類、体の部分によって異なるが、1例として人骨の組成を表3に示しておく。

表2 海洋性の貝について、各部分の炭素についての¹⁴C年代(UCLA-663)

試料	年代
外側, 無機炭酸	7120±120
内側, 同上	7230±120
conchiolin	7210±400

表3 人骨の組成

りん酸カルシウム	~50%
炭酸カルシウム	5~10%
collagen	~25%
bone fat	5~10%
その他 多糖類, CaF, りん酸マグネシウム等	

骨の中の無機の炭酸塩の炭素の回収は簡単にできるので、この炭素についての¹⁴C年代測定は多数行なわれている。しかし骨の無機炭酸塩の多くは、炭酸イオンの交換が急速に行なわれ、長年月地上に廻り出され放置されたものは極端に若い年代を与えることが多い。そのため無機の炭酸による¹⁴C年代測定は、本節の最後に述べるりん酸塩を利用する方法以外は、通常の年代測定の目的にはそわない。

DE VRIES は焼けた骨について、磷酸塩を塩酸で溶解し、残留した炭素について¹⁴C年代測定を行うことによって、信頼しうる測定値が得られることを見出した(VOGEL and WATERBOLK, 1963)。この年代測定の試料となる骨は、かなり新鮮なときに加熱されたものである必要がある。charred bone dating と称してかなり多数の測定例が出されている。

1964年に BERGER et al. は骨を1N以下の冷稀塩酸で溶解すると約90%のcollagenが不溶物として残ることを利用し、collagenによる年代測定を試み信頼しうる結果が得られることを確認した。BERGER らが行ったcollagen法と他の方法による年代測定値の比較の実験結果を表4に示した。骨の中のcollagen中の炭素については、外部から地層中にある間に他の炭素が附加される恐れは全くないといえるので、collagenを介離してそれについて¹⁴C年代測定を行いうる場合は、信頼度の高い測定値が得られる。しかし実際には古い骨の中にcollagenがどの程度残されているかに問題がある。

表4 Collagen法による¹⁴C年代と他の方法との比較

Code No.	試料	年代 B.P.
UCLA-689	Indian mummy (whisky Lil) の bone collagen.	2500±80
UCLA-690	同 上 skin.	2510±80
UCLA-692	同 上 mummy をつつんだ木の皮.	2590±80
UCLA-697A	Bison bone collagen.	8750±120
UCLA-697B	同 上 charred bone.	8840±140
UCLA-140	Human bone collagen.	3970±110
UCLA-140	同上の試料に共に出土した木炭	4260±85

Collagen の保存は conchiolin ほどよくなく、一般に数千年で半減し骨の10%位の量となり、1万年経過したものは1~数%以下となるといわれている。しかしこの減少に関する値は、全く保存の環境に依存し、2~3千年で全く collagen の消失しているものもあり、3万年以上経過したものでも6%以上も残っているものもある。現在学習院大学で行っている骨の年代測定は、多くの場合10%の H_2SO_4 で48~60時間加熱して有機物を分解溶出させて回収する方法をとっている。この方法では collagen を網目構造のまま回収することができない試料についても、有機物の炭素が回収しうる点で有利である。しかし骨が地層中からアミノ酸や多糖類などを吸着していれば誤差としてはいる可能性がある。しかし一般にはこのような原因による誤差はあまり大きくなく、正常の年代値を与えることが多い。実際には、有機物を稀硫酸で抽出した溶液を蒸発濃縮して硫酸の濃度が大きくなると、炭化あるいは縮重合反応によって酸および水に不溶の黒色の沈澱として有機物が回収され、これを木炭などと同様に処理して年代測定を行っている。この操作で、有機物を不溶物として回収する際に、骨に2次的に吸着されている可溶性有機物が除去されているものと考えられる。

骨の中の collagen の回収法としては、KRUEGER (1965) が考案した減圧溶解法によって、比較的短時間で骨を溶解して collagen を回収することができる。この方法では骨は5ℓのフラスコ中で1N以下の塩酸で約10cm Hg以下の減圧下で骨を溶解して collagen の回収が行なわれる。一般にこの方法で溶液が濃い褐色を呈する場合には collagen の回収率はよくない。このような場合はむしろ稀硫酸による抽出のほうが良い結果を与える。有機物が殆んど失なわれているような骨の試料では、collagen 法でも稀硫酸抽出法でも必要な炭素を得ることができないことはいうまでもない。

最近 HAYNES (1968) は、骨のりん酸カルシウム (bone apatite) 中の無機炭酸を用いて ^{14}C 年代を用いて ^{14}C 年代を求めると collagen 法による測定値と殆んど等しい結果を与えることを報告している。Bone apatite は酢酸で骨の炭酸カルシウムを溶解して除去した残留物として得られる。この残留物を塩酸で処理して得られる炭酸ガスが年代測定試料として用いられる。HAYNES の結果によれば、実年代 $11,260 \pm 360$ 年 B. P. のマンモスの骨について、炭酸カルシウムによる ^{14}C 年代は 1190 ± 90 年であるが、bone apatite は $9,980 \pm$ B. P. を与え、実年代 $8,600 \pm 300$ 年 B. P. のバイソンの骨では、前者が 700 ± 260 年、後者が $9,050 \pm 160$ 年となっている。Bone apatite として回収される炭素量は、骨の重量の 0.8% (マンモスの場合)、0.66% (バイソンの場合)であるが、この炭素量が古い試料についてどのようなようになるかは明らかにされていない。まだこの方法の実験例が多くないので正確なことはわからないが、骨の ^{14}C 年代測定のよい方法となる可能性は充分にある。

引用文献

BERGER, R., HORNEY, A. G. and LIBBY, W. F. (1964), Radiocarbon dating of

- bone and shell from their organic components. *Science*, vol.144,p. 999~1001.
- ERIKSSON, K. G. and OLSSON, I. (1963), Some problems in connection with C^{14} dating of tests of foraminifera. *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala*, vol.17,p. 1~13.
- HAYNES, V. (1968), Radiocarbon: Analysis of inorganic carbon fossil bone and enamel. *Science*, vol.161,p. 687~688.
- KRUEGER, H. W. (1965), The preservation and dating of collagen in ancient bone. *Proc. Int. C-14 and H-3 Dating Conference, June 1965*.
- VOGEL, J. C. and WATERBOLK, H.T. (1963), Groningen radiocarbon dates IV. *Radiocarbon*, vol.5, p.163~202.

1969年7月25日 印刷

1969年7月30日 発行

編集者 浅野 清・高柳 洋吉

発行者 日本古生物学会

(振替口座 東京 84780)

東京都文京区

東京大学理学部 地質学教室

化石 増刊号

800円

印刷者 東光印刷株式会社

伊 東 暁

仙台市原町南目志波西24

PALAEONTOLOGICAL SOCIETY OF JAPAN

Fossils

Special Issue July 30, 1969

Contents

Isotopes in Hard Tissues of Fossils : A Colloquium

K. KONISHI and Y. TAKAYANAGI: Preface	
H. SAKAI, K. KONISHI, and O. NAKAMICHI: Carbon and oxygen isotope ratios in some fossil pelecypods and corals from Nansei-shoto (Ryukyu Islands) and Taiwan (Formosa).....	1
Y. HORIBE, T. OBA, and N. NIITSUMA: Relationship between water temperature and oxygen isotopic ratio	15
Y. HORIBE and T. OBA: Paleotemperatures of deep-sea cores from the Indian Ocean by oxygen isotope method	21
Y. HORIBE, N. NIITSUMA, and T. SAKAI: Paleotemperature indicated by skeleton of organisms.....	31
M. SAKANOUÉ and T. TAKAGI: Some approaches to paleontology from radiochemistry	39
A. OMURA, K. KONISHI, and T. HAMADA: Comparison of ^{14}C with ^{230}Th and ^{231}Pa ages of some hermatypic corals	53
K. KIGOSHI: Radiocarbon dating on bone and shell samples.....	67