

# 加速器質量分析法 (AMS) による 放射性核種<sup>14</sup>Cを用いた環境解析

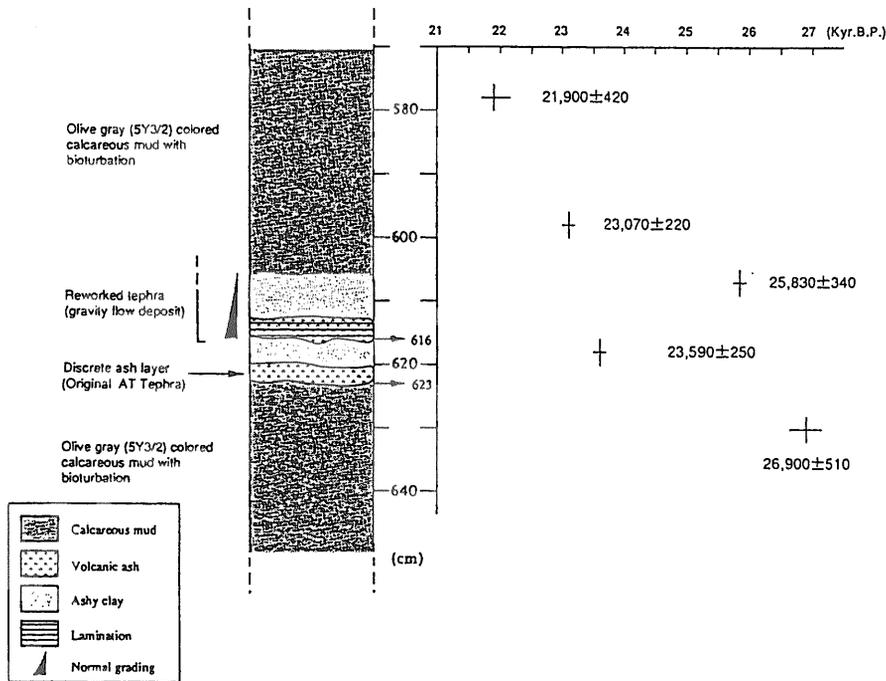
川 幡 穂 高<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

地球的規模の環境変化に関する問題は、21世紀にむけて人類の最重要課題の一つとなっている。これには、地球温暖化、酸性雨、種の保存、砂漠化、オゾン層破壊、有害物質による汚染などが含まれており、これは地球環境システムが人間活動によって地球上の物質の存在や循環、エネルギーの

輸送が大きく攪乱されていることを意味している。そこで、これらの地球システムの変動が自然の働きのみでどのようなであったのか、また、人類がどの位攪乱しているのかを知ることは、地球環境問題を考える上で最も重要である。しかも、この攪乱が汎地球的現象であったのか、あるいは局地的現象であったのかも含めて、その因果関係を明らかにする必要がある。

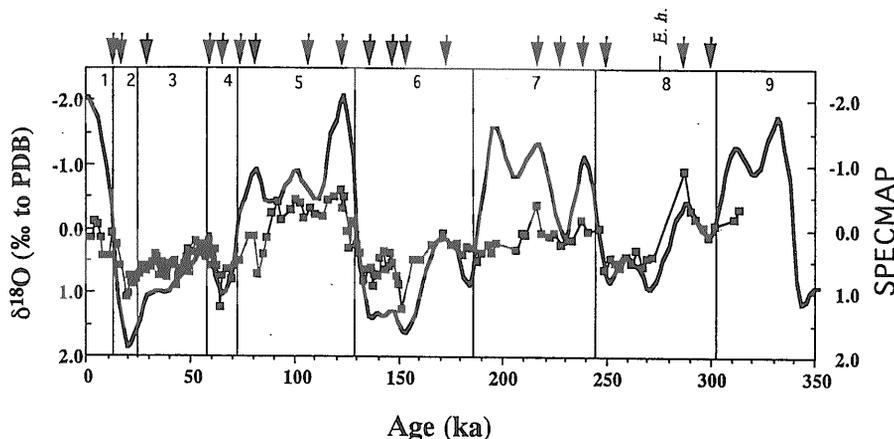
因果関係を解析する最初のステップとして、まずいろいろな事象を時間軸の上にプロットする必要がある。時間軸を決定する方法は、大きくわけて3つある。第1番目はイベント的な時間決定法で、生物種の発生や絶滅に基づく化石層序、火山から噴出した火山灰層序などがこれに含まれる。第2番目はあるパラメーターの連続的変化をスペクトルから解析するもので、堆積残留磁化層序、有孔虫の石灰質殻の酸素同位体層序などがこれにあてはまる(第1図、第2図)。第3番目は放射



第1図 海底堆積物における年代決定の例。数万年より新しい層準については、有孔虫の炭酸塩殻の炭素14を分析して絶対年代を求める。また、特定される火山灰がはさまってくる場合には、絶対年代と対比され、間違いがないか確認する。この図は、四国沖で採取されたKT89-18, P4のコアにおいてAT火山灰と炭素14のデータ5つがプロットされている。+の縦方向の幅は試料が採取された幅を表しており、横軸の幅はAMS<sup>14</sup>C年代の誤差を表している(村山ほか, 1993)。

1) 産総研 海洋資源環境研究部門/東北大学大学院理学研究科(連携講座)

キーワード: 加速器質量分析法(Accelerator Mass Spectrometry), 放射性核種, 炭素14, 地球環境



第2図 海底堆積物における年代決定の例。これは西カロリン海盆における酸素同位体カーブで浮遊性有孔虫 *Globorotalia tumida* の分析値がPDB標準に対する千分率で表されている。年代はこれらの値と標準カーブであるSPECMAPと対比して各々の層準の年代を推定する。その基準となる点には矢印(↓)がプロットされている。E.h.は、*Emiliani huxleyi*が最初に出現した深度を表している(Kawahata et al., 1998b)。なお、表層堆積物のみを扱う場合には年代が2万年に満たないことがあり、そのような若い堆積物試料については、酸素同位体カーブを使用することが難しいので、もっぱら上記に述べた有孔虫の炭酸塩殻の炭素14に基づく絶対年代に頼ることになる。

性核種による放射年代層序で、放射性核種が固有の壊変定数をもっていることを利用したもので、これは原則として温度や圧力の影響を受けない。

最後のグループに属するものの中で特に最近数万年間の時間範囲に利用されるのが炭素14である。特に、炭素14は炭素の同位体なので、炭素循環の解析をするには好都合な放射性核種である。炭素には質量が12, 13, 14という同位体があるが、この炭素14のみが地球の大気上層で宇宙線的作用で絶えず極微量の放射性同位体として生成し、時間とともに消滅している。従って、これを時計として用いることにより、地球表層の物質循環に時間スケールをいれることが可能となる。しかしながら、この宇宙線起源の炭素14の地球表層リザーバーでの濃度は非常に低く、従来の放射性計測では測定が困難な試料があった。たとえば、海洋のプランクトン1gには、10億個程度の<sup>14</sup>C原子が含まれているが、それが崩壊して放射されるβ線は1分間あたりたった2, 3個で、従来のβ線計測法で<sup>14</sup>C量を精度よく測定するには、多くの試料、長い測定時間が必要であった。しかも、試料が少なく年代が古い場合には<sup>14</sup>C原子濃度が小さくなり、測定が不可能になる場合もしばしばあった。そこで、<sup>14</sup>C原子を直接数えるために加速器質量分析法が開発され

た。この装置は高価で、装置を正常に働かせるに際して高度な知識と技術が必要なため従来は設置場所が限られていた(東京大学、名古屋大学など)が、この数年の間に国立環境研究所や日本原子力研究所にも加速器質量分析計が導入され(第3図)、近い将来さまざまな結果がでてくると予想さ



第3図 現在稼働中あるいは近い将来稼働する予定の加速器質量分析施設。これまでは、施設が限られていたが、近い将来環境研究に供される加速器質量分析計も急速に増加すると予想される。

れる。

そこで、加速器質量分析計の分析とその地球環境研究への応用例について簡単に紹介することにする。

## 2. $^{14}\text{C}$ の存在量と壊変定数

炭素の同位体として主要なものは、安定な $^{12}\text{C}$ (存在比 0.98888)と $^{13}\text{C}$ (存在比 0.01112)、および放射性の $^{14}\text{C}$ (存在比  $1.2 \times 10^{-12}$ )がある。主に大気圏の上層で窒素への宇宙線の照射によって $^{14}\text{N}$ (n, p) $^{14}\text{C}$ 反応が起こり、生成するのが $^{14}\text{C}$ で、これが壊変すると $^{14}\text{N}$ となる。大気内の混合は比較的早いので、大気中の二酸化炭素に含まれる $^{14}\text{C}$ 濃度はほぼ一様である。そして、植物プランクトンが光合成をすると、ある一定の割合で $^{14}\text{C}$ は生成する有機物に取り込まれ、食物連鎖によって動物体に摂取される。また、大気中の二酸化炭素が海洋に溶けることによって地球表層最大の炭素リザーバーである海水中の溶存無機炭酸系に取り込まれる(増澤, 1998)。

ある閉鎖系で炭素を含む試料中での $^{14}\text{C}$ の放射能からその試料の生成年代  $t$  は次の(1)式から求められる。

$$t \text{ (yr BP)} = (T_{1/2} / \ln 2) \ln(A_0/A) \quad (1)$$

ここで、 $A$ は試料の $^{14}\text{C}$ 濃度、 $A_0$ は、 $t=0$ の時点での試料の $^{14}\text{C}$ 濃度、 $T_{1/2}$ は $^{14}\text{C}$ の半減期である。この $T_{1/2}$ については、現在求められている中で最も正確な値は $5,730 \pm 40$ 年であるが、通常の計算あるいは論文では国際慣習としてLibbyが最初に導入した $5,568$ 年という値を用いることになっていて、 $2.9\%$ ずれているので注意が必要である。これは、過去に発表されたデータなどから求められる値に混乱が生じるのをおそれるためである。但し、論文などでは、特に必要な場合には $5,730$ 年を用いた旨記載して、計算値が公表されている。

## 3. 加速器質量分析法 (AMS)

加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry: AMS) は、 $^{14}\text{C}$ が放射壊変する際に放出される $\beta$ 線を検出するのではなく、試料に含まれる極微量の $^{14}\text{C}$ を直接数えて同位体比を測定する方

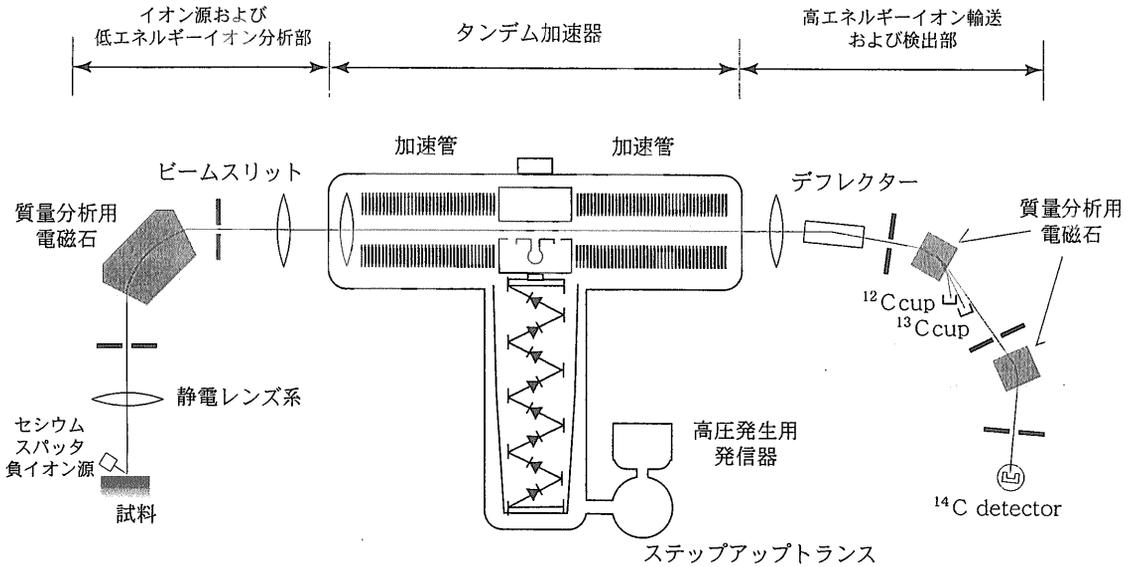
法である。加速器質量分析法の分析では、まず $^{14}\text{C}$ が負の荷電をもつようにイオン化され、次に粒子加速器で加速され数百万ボルト (MeV) のエネルギーを付与される。その途中で、電子がはぎとられ $^{14}\text{C}$ は正に帯電して、高エネルギー分析部が必要とする同位体イオンのみが選別され、さらに重イオン検出器で $^{14}\text{C}$ と確認され、その数が数えられる。加速器は、正の高電圧 (数百万V以上) に帯電した電極 (ターミナル) を中心として、その両側に加速管が2本直接につながって構成になっていて、これが2頭だて馬車を表すタンデムになぞらえて、タンデム加速器と呼ばれている。

この分析法では、極微量の $^{14}\text{C}$ を測定するため、(1) 同重元素である $^{14}\text{N}$ の除去、(2) 同重の分子イオンである $^{12}\text{CH}_2$ 、 $^{12}\text{CD}$ 、 $^{13}\text{CH}$ の分解・除去、(3) 重イオン検出器による $^{14}\text{C}$ の確認、などの工夫が必要である。

現在のところ全世界の約20ヶ所の施設でAMSによる $^{14}\text{C}$ 測定が行われており、それらの多くはタンデム加速器を用いている。分析計の基本構成はほとんど同じであるので、ここでは国立環境研究所と日本原子力研究所のパンフレットに従いタンデロンAMSを説明する(第4図)。タンデロンAMSでは、炭素試料中の $^{14}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ を次のようにして測定する。

まず、試料の調整の最初のステップでは有機あるいは無機化合物が二酸化炭素にガス化される。これは次に精製され、酸素を取り除いてグラファイトに還元され、ターゲットホルダーに詰め込まれる。空気中のガスや実験室の塵などによる汚染は年代が古い試料では深刻なので、上の述べた操作はクリーンルームで行われる。

タンデム加速器用の負イオン源では、 $\text{Cs}^+$  (セシウム陽イオン) ビームで試料をスパッタされる。すなわち、多孔質のタングステンを用いた表面電離型イオン源でイオン化された $\text{Cs}^+$ イオンが $\sim 1\text{mA}$ の強度で、数十keVに加速されて、グラファイト・ターゲットに照射される。これは、その表面に数原子層の厚さにCsの膜がかぶっており、 $\text{Cs}^+$ イオンでスパッタされ、飛び出したイオンが薄いCs膜を通過する時に電子が付着され、負イオンとして現れる。通常、炭素の場合には、 $^{14}\text{C}^-$ 、 $^{13}\text{CH}^-$ 、 $^{12}\text{CH}_2^-$ などがイオンの主なものである。この時、セシウム・スパッタ



第4図 青森県むつ市に設置された加速器質量分析計のタンデムAMSの全体の模式図(日本原子力研究所のパンフレットを改変)。

負イオン源では、C<sup>-</sup>イオンと同時にN<sup>-</sup>イオンも作られるが、N<sup>-</sup>イオン不安定で直ちに電子を失い中性化するため、加速器に入ることはない。

加速器に導入された負イオンは、加速器前段部 (ACT1) で加速されたあと、荷電変換チャンネル (ESC) を通過する際に、アルゴンガスと衝突して軌道電子をはぎ取られ、原子の陽イオンに変換される。そして、さらに加速器後段部 (ACT2) で加速される。加速された陽イオンは、静電型偏向電極 (ED) でエネルギーおよび電荷の分析 (E/q) を受け、+3価のイオンのみが選別される。さらに、電磁石 (M1) で質量分析 (M · E/q<sup>2</sup>) を受け、<sup>14</sup>C<sup>3+</sup>は中央軌道を進み、<sup>13</sup>C<sup>3+</sup>は中央軌道から内側にはずれてファラデーカップ (<sup>13</sup>Ccup) で電流として計測される。<sup>14</sup>C<sup>3+</sup>は、さらに電磁石 (M2) で質量分析され、重イオン検出器によるエネルギー測定により<sup>14</sup>Cとして計測される。

加速器質量分析計では、ターゲット中の炭素に含まれる<sup>14</sup>Cと<sup>13</sup>Cの比率が測定される。実際には、<sup>14</sup>Cは1秒あたりの計数 (cps)、<sup>13</sup>Cの場合は平均電流 (nA) で計測され、換算される。そして、試料の<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>Cとすでに値のわかっている標準試料の<sup>14</sup>C/<sup>13</sup>Cの相対値 (R) として測定される。

$$R = \frac{({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C}) \text{ Sample}}{({}^{14}\text{C}/{}^{13}\text{C}) \text{ Standard}} \quad (2)$$

(2)において、標準試料の計数比を Modern Standardの計数比に変え、さらに同位体分別の補正を加える必要がある (Stuiver and Polach, 1977)。

$$\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \text{ Sample} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \text{ PDB} - 1]10^3 \quad (3)$$

$$\delta^{14}\text{C} = [({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \text{ Sample} / ({}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}) \text{ Standard} - 1]10^3 \quad (4)$$

とすると、海洋学的試料については、同位体分別を補正し、 $\delta^{13}\text{C} = -25\%$ に規格化した

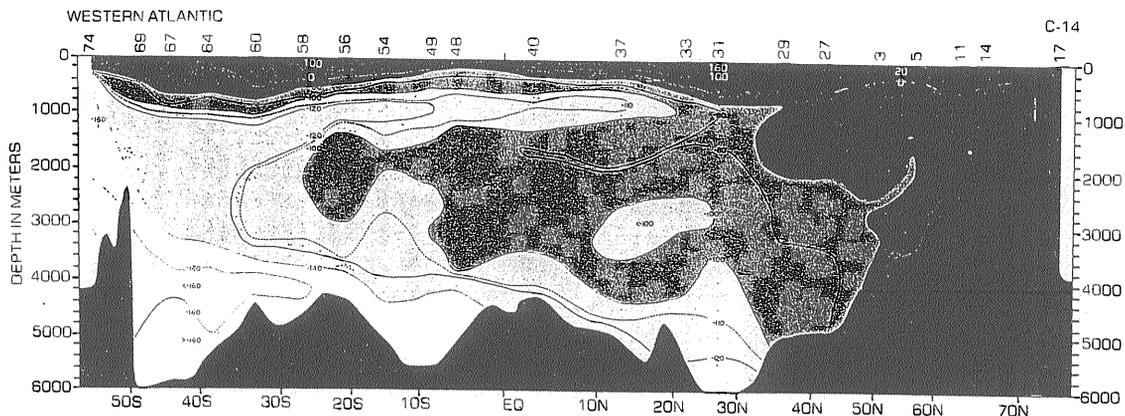
$$\Delta^{14}\text{C} (\%) = \delta^{14}\text{C} - 2(\delta^{13}\text{C} + 25)(1 + \delta^{14}\text{C}/1000) \quad (5)$$

が広く用いられている (Stuiver and Polach, 1977)。

## 4. AMSを用いた地球環境研究

### 4.1 海洋大循環と $\Delta^{14}\text{C}$ 値

地球表層リザーバーの中で炭素の蓄積量は大気：陸上土壌：海洋で約1：2：50と圧倒的に海洋のリザーバーは大きい。そこで、地球温暖化に関連して炭素循環を研究するには海洋でどのように炭素が蓄えられているのかを解析することが重要である。海水には炭素が多量に溶けているが、そのほとんどは無機態の炭素と言われるもので、二



第5図 西大西洋の南北方向の $\Delta^{14}\text{C}$ 値の分布 (Stuiver and Ostlund, 1980a).

酸化炭素、炭酸イオン、重炭酸イオンなどが主なものである。海洋にもたらされるプロセスとしては、海表面での溶け込みが最も多い。

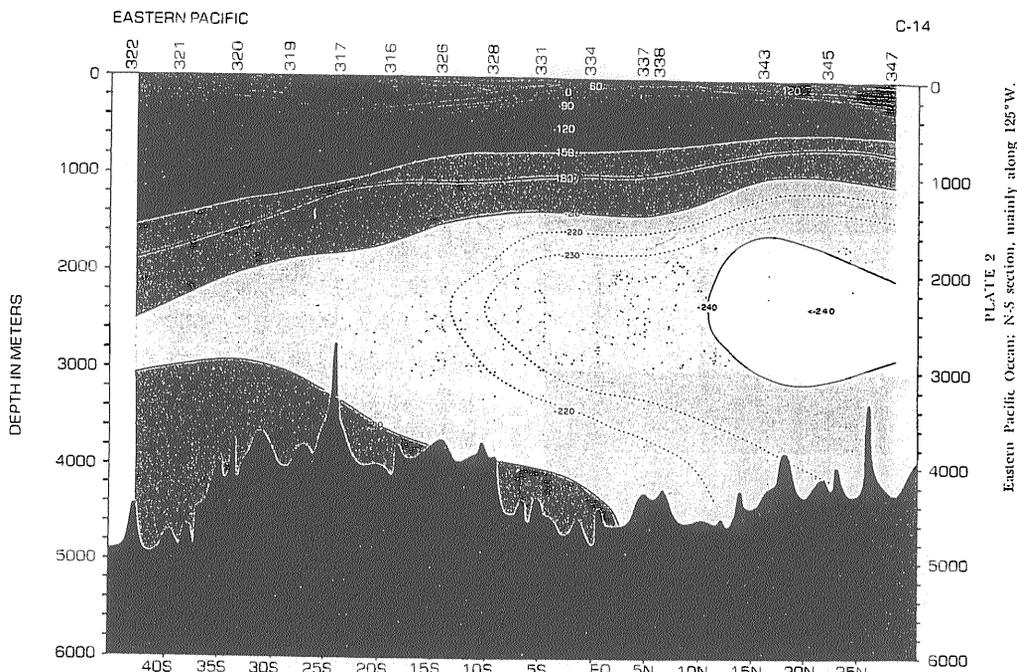
一方、海洋は密度に関して層構造をなしており、中低緯度では温かいより密度の小さな海水が表層を覆っている。逆に、高緯度では表層水は冷たく、塩分が大きい場所では密度は最大となり、表層から深層に沈んでいく。このような密度による海洋の大循環は熱塩循環と呼ばれており、北大西洋のグリーンランド沖に出発点をもつ北大西洋深層水は大西洋か太平洋やインド洋に塩分を供給している。この沈み込む海域が限定されていることにより、全海洋で $\Delta^{14}\text{C}$ 値を測定すれば、海水の年齢を基に、海洋全体の流れを明らかにすることができる。このような根拠の基に1973年から1974年にかけてGEOSECS (Geochemical Ocean Section Study) が大西洋と太平洋で $\Delta^{14}\text{C}$ 値の測定が行われた(第5, 6図) (Stuiver and Ostlund, 1980a; Stuiver and Ostlund, 1980b)。この図では、大西洋では北大西洋から赤道、南極海にむけて北大西洋深層水が流れていくに従い $\Delta^{14}\text{C}$ 値が小さくなっていくことがよくわかる。また、南極で再冷却された南極底層水が海底付近を北へ向かって進んでいることも示されている。一方、太平洋では、南から北に向かって $\Delta^{14}\text{C}$ 値はさらに減少し、北半球中緯度の中層で最小値をもつことがわかる。深層および底層水の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は上から落ちて来るプランクトンの遺骸の溶解などによって多少変化するので、これらの補正を行った上で年齢を求めると最も古い海水の年齢は約2,000年と推定されている。

最近ではWOCE (World Ocean Circulation Experiment) という海洋物理の国際プログラムで精力的に水温、塩分と同時に $\Delta^{14}\text{C}$ 値が観測されており、より精度の高いマッピングが行われるとともに、これらのデータが数値実験などにも活かされている。

#### 4.2 混合層拡大による海洋表層の生物生産

海洋表層で植物プランクトンが光合成で合成する有機炭素量を基礎生産と呼んでいる。有光層内で植物プランクトンが光合成を行って、海水中の栄養塩を用いて生物体を構成する有機物を合成する。また、円石藻や有孔虫等は炭酸カルシウム生物殻を作る。これらの粒子態の有機・無機炭素の相当量は、有光層内で動物プランクトン等によって捕食されたり、死後バクテリア等によって分解されたりして消費されてしまう。その一部がフィーカルペレットやマリンスノーのような大粒子に取り込まれ、沈降粒子となって深層へ輸送される。その間も、有機物は二酸化炭素に分解され、海水を酸性化する。沈降粒子の炭素14を分析した例はまだ非常に限られている。それは、試料が少ないので、従来の $\beta$ 線によるものでは測定が不可能で、AMSによって初めて分析が可能になったからである。Drufflet et al. (1992) は、アラスカ湾で数ヶ月間採取された沈降粒子の $\Delta^{14}\text{C}$ を測定し、沈降粒子中の炭酸塩が周囲の海水の $\Delta^{14}\text{C}$ を正確に記録していることを示した。

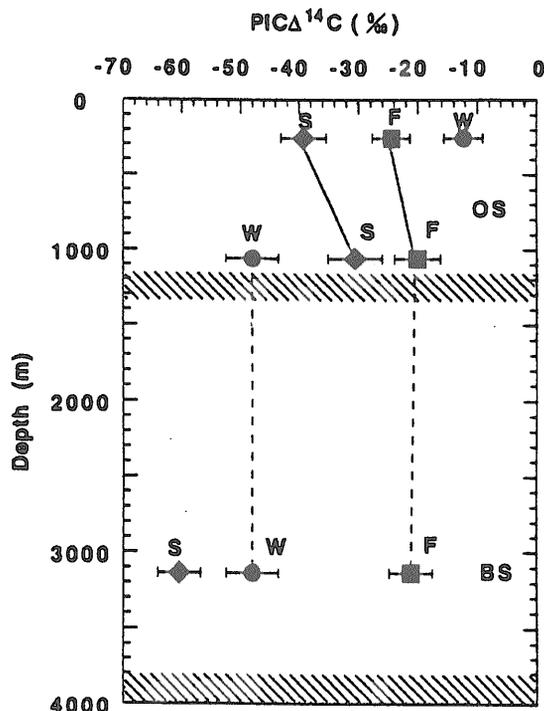
次に、Honda (1996) では、オホーツク海とベーリング海で捕集されたセジメントトラップ試料の炭酸



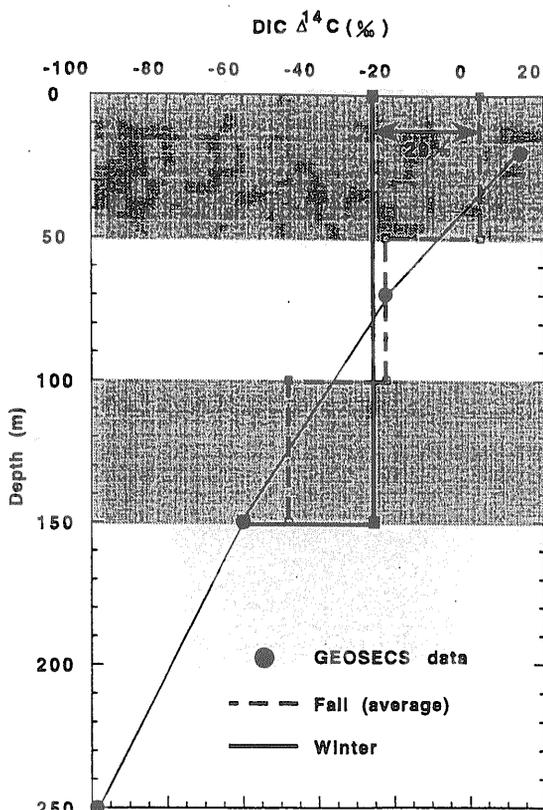
第6図 東太平洋の南北方向の $\Delta^{14}\text{C}$ 値の分布 (Stuiver and Ostlund, 1980b).

塩生物殻の<sup>14</sup>Cを分析している。その結果、沈降粒子の炭酸塩の $\Delta^{14}\text{C}$ 値(PIC  $\Delta^{14}\text{C}$ )は、北太平洋の表層水について報告されているGEOSECS<sup>14</sup>Cと異なり<0(%)であった(第7図)。表層水における溶存無機炭素の $\Delta^{14}\text{C}$ は正の値であるが、より深い海水、それは古いので $\Delta^{14}\text{C}$ は負の値をもっている。栄養塩に富んだより深いところの海水が湧昇あるいは混合層の拡大によって、表層海水の $\Delta^{14}\text{C}$ 値が小さくなり、それをとりこんだ生物起源炭酸塩殻の $\Delta^{14}\text{C}$ 値も小さくなったと解釈された。

セジメントトラップの沈降粒子の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は顕著な季節変動を示しており、ベーリング海のサイトでの最大値は秋期で $\Delta^{14}\text{C}$ 値は平均で-21(%)であった(第7図)。一方、冬期には $\Delta^{14}\text{C}$ 値は平均で-48(%)と下がった。GEOSECSのデータを基にすると、先に述べたように表層では深い海水ほど小さな $\Delta^{14}\text{C}$ 値を示す(第8図)。北太平洋のG219という地点では、0-50m、50-100m、100-150mの層における $\Delta^{14}\text{C}$ 値は+3、-22、-60(%)であった。それぞれの層の間で全炭酸塩がほとんどかわらないと仮定すると、もし、冬期にこれらの3つの層が完全に混合したとすると平均の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は-26(%)になるはずである。また、秋に成層化して各々50m



第7図 オホーツク海とベーリング海で捕集された沈降粒子中の炭酸カルシウムの $\Delta^{14}\text{C}$ 値 (Honda, 1996)。OSはオホーツク海を、BSはベーリング海のサイトを表す。また、Sは春季、Sは夏期、Fは秋、Wは冬期を表す。



第8図 GEOSECSのベーリング海の溶存炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値 (●). 冬期に混合層の厚さが100mとなった場合, 秋に温度躍層が発達して各々50mの厚さの混合層となった場合の溶存炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値を表す (Honda, 1996).

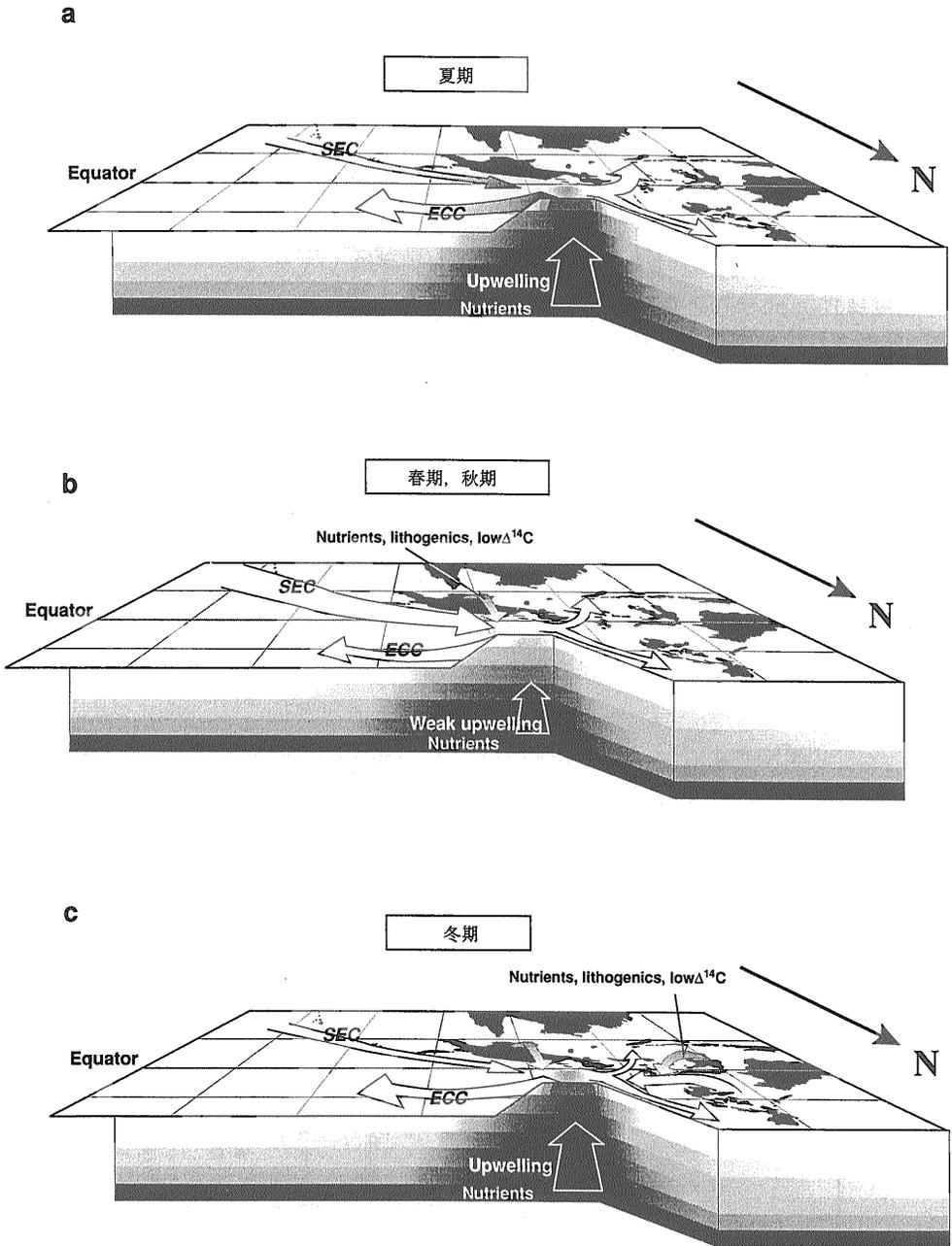
の厚さになって, しかも光を最も利用しやすい表層で生物生産が活発に行われたとすると,  $\delta^{14}\text{C}$ 値は+3 (‰)となり, 冬期と秋期の差は29 (‰)となり, 沈降粒子で観察されたPIC  $\delta^{14}\text{C}$ の差である27 (‰)と整合性であった (Honda, 1996).

### 4.3 陸源物質の流入

西カロリン海盆は西太平洋暖水塊に西部に位置していて, エルニーニョ・南方振動にも呼応して気候変動と炭素循環の関係を考察するには適した場所である. ここにセジメントトラップを1年間間係留した. その結果, 粒子のフラックス (流量) (これを粒子束と呼ぶ) や組成について顕著な季節変動が観察された. 粒子束の特徴を理解するために, 全粒子束と粒子組成から季節は4つの期間に分類された (Kawahata *et al.*, 1998a; Kawahata *et al.*,

2000). 測点は低緯度地域で年間を通じた気温の変化等はあまりみられないが, 夏季と冬期に粒子束は大きくなるが, 春季と秋季には粒子束は小さかった. この地点で有機炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値を測定した結果, 春季と秋季の試料では, POC  $\delta^{14}\text{C}$ 値はそれぞれ9と35 (‰)を, 夏期と冬期には106と43 (‰)を示した.

夏季と冬期には生物起源オパールが増加するということがわかっており, 溶存シリカ等栄養塩に富む海水が供給される必要がある. 通常, 表層水の上部では栄養塩は乏しく, より深いところの海水の栄養塩濃度は高くなっている. そこで, より深いところの海水が湧昇するか, それとも混合層が拡大して事実上上下の海水が混合して, 結果として栄養塩が供給されることが推定される. しかしながら, もしより深いところの水が栄養塩を表層にもたらされて, 生物生産が盛んになったのだとすると, 深いところの水の $\delta^{14}\text{C}$ 値は小さいので, 沈降粒子に記録されるPOC  $\delta^{14}\text{C}$ 値は小さくなってしまわずである. しかしながら, 実際には夏期には基礎生産が高く,  $\delta^{14}\text{C}$ 値は小さくなるはずであるが, 実際には $\delta^{14}\text{C}$ 値は大きくなっている. この海域の表層水の $\delta^{14}\text{C}$ 値は約100 (‰)を示しているのので, この期間の $\delta^{14}\text{C}$ 値は予想される範囲内と考えられる. そこで, 逆に, 他の期間に $\delta^{14}\text{C}$ 値が下がるためには, 低い $\delta^{14}\text{C}$ 値をもった水の流入がなくてはならない. その可能性として, 南赤道海流がニューギニア周辺を流れている間に河川水と混合して, 表層水の $\delta^{14}\text{C}$ 値が下がったという可能性が考えられる (第9図) (Kawahata and Murayama, 2000). 実際, 河川水では陸上の古い石灰岩や分解しにくい有機物などを溶かしながら海の注ぐためしばしば $\delta^{14}\text{C}$ 値は小さくなるのが観察されている. また, 冬期には, セジメントトラップの測点周辺での海流の流れが変わり, 衛星画像のクロロフィル値を基にするとインドネシア多島海から多量の水が東に向かって流れていることがわかる. まだ, 利用できる多島海の海水の $\delta^{14}\text{C}$ 値はないが, インドネシア多島海では陸源物質の流入が非常に多いことが知られており,  $\delta^{14}\text{C}$ 値も低くなることが予想される. 特に, 冬期には, 生物起源オパール生産も高くなっており, 溶存シリカなど栄養塩も多量に供給できるインドネシア多島海からの $\delta^{14}\text{C}$ 値の低い水が原因と



第9図 西カロリン海盆から採取された生物起源物質、無機化学物質、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値の分析値と衛星画像から得られた情報から推定される海洋環境の季節変動 (Kawahata et al., 2000を改変)。

考えることは妥当である(第9図)。

#### 4.4 溶存有機物

海洋に存在している炭素のほとんどは無機炭素、すなわち炭酸系イオンの形で貯蔵されている。一方、有機物の方は懸濁粒子あるいは沈降粒子を

構成する粒子状有機物(POC; Particulate Organic Carbon)と海水に溶存している有機物(DOC; Dissolved Organic Carbon)に分類することができる。この中で一般に沈降粒子は大粒子で、小粒子である懸濁粒子よりも量的にはかなり少ないことがわかってきている。一方、溶存有機物とは孔径0.6-

1.0  $\mu\text{m}$  のガラスフィルターを通過した液に含まれているものをさす。そこで、これは海水に溶存しているものと、コロイドやバクテリア等本当は溶存物でなく固体であるがみかけ上溶存物質として扱われるものを含んでいる (Bauer et al., 1992)。

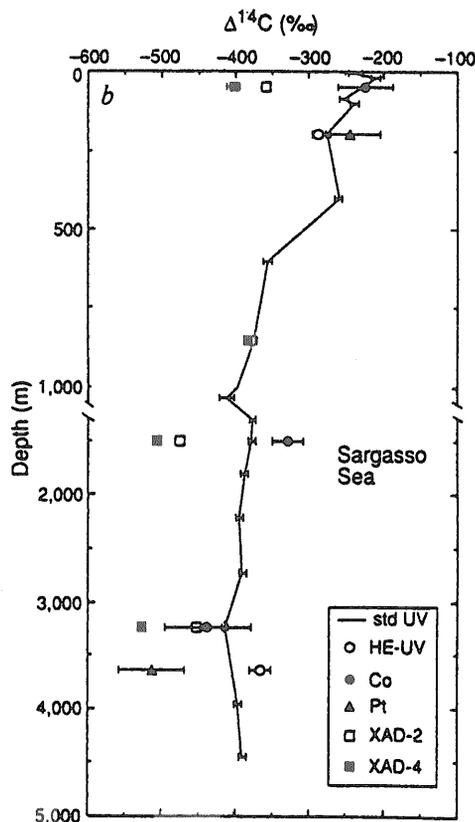
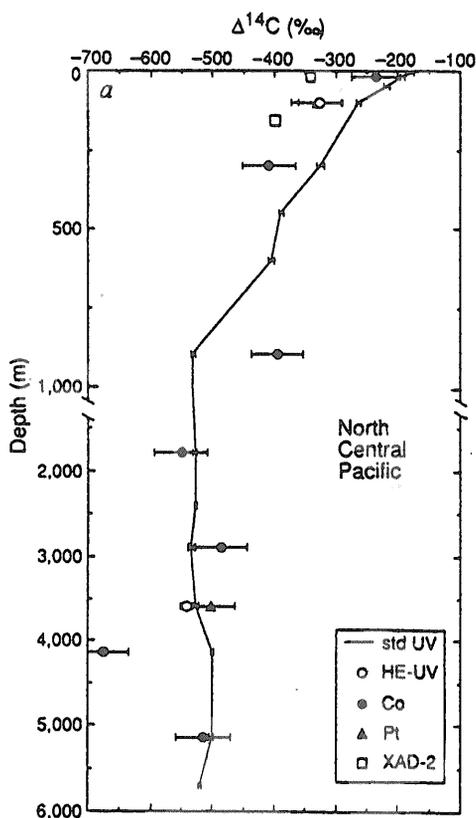
海洋の有機物の中で、粒子状の炭素は少なく、圧倒的に溶存態が多く、溶存有機物量は全体で  $7.1\text{--}9.5 \times 10^{17}\text{g}$  と推定されている (北野, 2000)。しかし、その濃度は 100ppb 前後と非常に低いので、汚染がない状態で外用域での溶存有機炭素の  $\Delta^{14}\text{C}$  値を分析するのが難しかったため、報告されているデータは東部北太平洋、サンタバーバラ海盆、サルガッソー海 (西部太平洋) 等現在のところ限られている。

溶存有機炭素の  $\Delta^{14}\text{C}$  値は、北太平洋の表層水深 3m では、 $-179$  (‰) で、水深 900m まで急速に減少し  $-532$  (‰) になった後はあまり変化せずに、水深 2,900m で極小値  $-535$  (‰) を示した (第 10 図)。一方、溶存無機炭素については、北太平洋の表層

水で  $\Delta^{14}\text{C}$  値が  $+132$  (‰) を示したが、これは核実験によって生成した  $^{14}\text{C}$  の影響を受けていることを反映したものである。 $\Delta^{14}\text{C}$  値は水深とともに減少するが、水深 900m までは急速であるが、それ以深ではあまり変化していなかった。一方、サルガッソー海での溶存有機炭素における  $\Delta^{14}\text{C}$  値の鉛直分布パターンは北太平洋と類似しているが、水深 3,000m 付近での  $\Delta^{14}\text{C}$  値は約  $-400$  (‰) と東部北太平洋と比べると高くなっており、大西洋と太平洋では溶存有機炭素の  $\Delta^{14}\text{C}$  の源が異なっていることを示している。このことは、両海洋で溶存有機物の起源が異なっていることを示している (Bauer et al., 1992)。

#### 4.5 有機物の年代決定

古海洋の研究の大部分の年代決定は炭酸カルシウム生物殻にたよっているが、炭酸カルシウムが存在しない堆積物の場合には、海底堆積物に含まれる有機炭素の  $^{14}\text{C}$  を直接分析することがある。有機



第 10 図 東部北太平洋、サルガッソー海 (西部太平洋) における溶存有機炭素の  $\Delta^{14}\text{C}$  値の深度分布 (Bauer et al., 1992)。

炭素を約0.5wt.%以上含む堆積物の場合には、試料を200-500mg閉鎖系で燃焼させて得られた二酸化炭素をグラファイトにかえて加速器質量分析法で分析する。中央アルゼンチン海盆で解析された結果は以下のとおりである(Jones, 1994)。すなわちこの海盆の現世中期には、乾燥度が増したので、化学風化は減り、河川から運搬される物質も減った。これにより、堆積速度も有機炭素/全窒素比も<sup>13</sup>C値も小さくなり、細粒の陸源物質の供給が減少した。この時期に堆積した有機物は主に海成起源であった。一方、初期および後期現世には、有機物の35%が陸起源有機物であった(Jones, 1994)。この研究で示されるように有機物の年代を直接求める利点は、同一試料から年代、同位体、化学成分などのデータを得ることができることである。

最近では、化合物レベルでの測定も始まっている。東京湾の堆積物について分離した脂肪酸については140-1190 μg Cで分析が行われている。そのバルク堆積物の<sup>14</sup>C年代は5,000 yr BPであるが、異地性の海成生物のバイマーカーは900 yr BPで、陸源有機物起源のC<sub>22</sub>脂肪酸は逆に17,000 yr BPという値を示した。このことは、各々の有機物化合物によってΔ<sup>14</sup>C値が大きく異なっており、生成した有機物の年代もかなり異なったものが混合していることを意味している(Uchida *et al.*, 2000)。

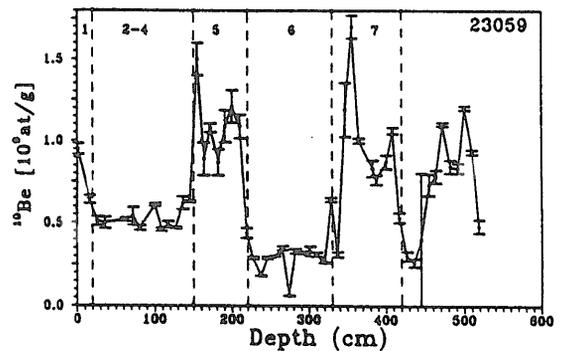
#### 4.6 堆積物柱状コア中の<sup>10</sup>Be

Beは、海洋堆積物の年代を決定する上で炭素14に続く年代決定の候補と考えられている。Beの放射性核種である<sup>10</sup>Beは、半減期が1.5 Maで、主に宇宙線の酸素・窒素原子に対するspallationによって、大気上層で形成される。一方、安定同位体である<sup>9</sup>Beは、大陸の岩石の風化生成物として形成され、河川や大気からの流入によって海洋に流入する。<sup>10</sup>Beの絶対濃度は堆積環境によって大いに变化するが、<sup>9</sup>BeはBeの主要な同位体で、<sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be比は太平洋の海水中では0.8-3.2×10<sup>-7</sup>という値を示している(Kusakabe *et al.*, 1990)。簡単な質量バランスの計算によるとアルミノ珪酸塩の風送塵が<sup>9</sup>Beの海洋への重要な源であると考えられている(Kusakabe *et al.*, 1991; Ku *et al.*, 1990; Brown *et al.*, 1992)が、一方で<sup>10</sup>Beのスカベンジングの除去の主要な役割を演じていると提案され

ている(Sharma *et al.*, 1987; Southon *et al.*, 1987)。両方のBeとも、スカベンジングと深層での再生により、栄養塩型の再生状況を示すが、太平洋ではその水柱での分布が顕著である。逆に、赤道大西洋では、<sup>9</sup>Beが表層水で富んでいることの原因をサハラ砂漠からの風送塵の供給に求めている(Prospero *et al.*, 1981)。過剰の<sup>9</sup>Beの供給が、粒子表面でのスカベンジングのメカニズムを卓越していると考えられる。

スカベンジングとは、吸収、吸着、錯体、生物体による取得を含む用語である(Anderson *et al.*, 1994)。粒子状物質の組成は確かに溶存と粒子状物質の間の反応の富む化学物質の分配に影響を与えるものの水柱を通しての粒子状物質のフラックスはスカベンジング全体の強さを主要な支配要因となっているように思われる(Lao *et al.*, 1992; Lao *et al.*, 1993)。Sharma *et al.* (1987)が示すところによると、水柱でのBe同位体の主要な媒体は<sup>10</sup>Be、<sup>9</sup>Be and <sup>27</sup>Alの相関がよいことからアルミノ珪酸塩かもしれない。また、Beのスカベンジングは生物起源オパールとも関係があるかもしれない。

ノルウェー海の北緯70度の地点から採取されたコア23059では、<sup>10</sup>Beの濃度は間氷期には>1×10<sup>9</sup> atg<sup>-1</sup>と高く、氷期には<0.51×10<sup>9</sup> atg<sup>-1</sup>と低かった。特に、酸素同位体ステージ4/5、5/6、6/7の境界では、これらの濃度は著しく変化している(第11図)。これは、堆積速度と逆相関しているもので、一部は陸源物質による希釈により支配されていることを示している。また、<sup>10</sup>Be自体の沈積速度も氷期に小さくなることも重要であると考えられた。



第11図 ノルウェー海の北緯70度の地点から採取されたコア23059における氷期・間氷期スケールでの<sup>10</sup>Beの濃度の変動(Eisenhauer, *et al.*, 1994)。

このように $^{10}\text{Be}$ の記録は、北大西洋では気候変動に対応して大きく変化するため、 $^{10}\text{Be}$ の壊変ということとともに層準の時代を決めるには便利な方法である可能性がでてきた(Eisenhauer, *et al.*, 1994).

謝辞：本稿を準備するにあたって、工業技術院特別研究「地球環境の変遷に対する海洋物質循環の影響解明の研究」および科学技術振興調整費「炭素循環に関するグローバルマッピングとその高度化に関する国際共同研究」の研究費を使用した。本稿の図は永好けい子特別技術補助職員に書いていただいた。また、富樫茂子博士に査読していただきコメントを頂いて、原稿が大変改善された。ここに感謝いたします。

#### 引用文献

- Anderson, R. F., Lao, Y., Broecker, W.S., Trumbore, S.E., Hofmann, H.J. and Wolfli, W. (1994) : Boundary scavenging in the Pacific Ocean: A comparison of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{231}\text{Pa}$ , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90, p.287-304.
- Bauer, J.E., Williams, P.M. and Druffel, E.R.M. (1992) :  $^{14}\text{C}$  activity of dissolved organic carbon fractions in the north-central Pacific and Sargasso Sea. *Nature*, 357, p.667-670.
- Brown, E. T., Measures, C.I., Edmond, J.M., Bourlés, D.L., Raisbeck, G.M. and Yiou, F. (1992) : Continental inputs of beryllium to the oceans, *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, p.101-111.
- Eisenhauer, A., Speilhagen, R.F., Frank, M., Hentzschel, G., Mangini, A., Kubik, P.W., Dittrich-Hannen, B. and Billen, T. (1994) :  $^{10}\text{Be}$  records of sediment cores from high northern latitudes: Implications for environmental and climatic changes. *Earth Planet. Sci. Letters.*, 124, p.171-184.
- Druffel, E.R.M., Williams, P.M., Bauer, J.E. and Ertel, J.R. (1992) : Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *J. Geophys. Res.*, 97, p.15,639-15,659.
- Jones, G.A. (1994) : Holocene climate and deep ocean circulation changes: Evidence from accelerator mass spectrometer radiocarbon dated Argentine Basin (SW Atlantic) mudwaves. *Paleoceanography*, 9, p.1001-1016.
- Honda, M.C. (1996) : Inorganic radiocarbon in time-series sediment trap samples: implication of seasonal variation of  $^{14}\text{C}$  in the upper ocean. *Radiocarbon*, 38, p.583-595.
- Kawahata, H. and Murayama, M. (2000) : Radiocarbon of settling particles from the hemipelagic region. *Nuclear Instruments and Methods B*, 172, p.485-489.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Ohta, H. (2000) : Export Fluxes in the Western Pacific Warm Pool. *Deep-Sea Research -I*, 47, p.2061-2091.
- Kawahata, H., Suzuki, A. and Ahagon, N. (1998a) : Biogenic sediments in the West Caroline Basin, the western equatorial Pacific during the last 330 kyr. *Mar. Geology.*, 149, 155-176.
- Kawahata, H., Yamamuro, M. and Ohta, H. (1998b) : Seasonal and vertical variations of sinking particle fluxes in the West Caroline Basin. *Oceanologica Acta*, 21, p.521-532.
- 北野 康 (2000) : 大気・海洋の化学像形成と地球温暖化-地球環境における炭酸塩物質の発言-. 東海大学出版会, 213ページ.
- 増澤敏行 (1998) : 第四紀後期における年代軸の決定と問題点. *地学雑誌*, 107, p.150-165.
- Kusakabe, M., Ku, T.L., Southon, J.R. and Measures, C.I. (1990) : Beryllium isotope in the ocean, *Geochem. J.*, 24, p.263-272.
- Kusakabe, M., Ku, T.L., Southon, J.R., Liu, S., Vogel, J.S., Nelson, D.E., Nakaya, S. and Cusimano, G.L. (1991) : Be isotopes in rivers/estuaries and their oceanic budgets, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 102, p.265-276.
- Ku, T. L., Kusakabe, M., Measures, C.I., Southon, J.R., Cusimano, G., Vogel, J.S., Nelson, D.E. and Nakaya, S. (1990) : Beryllium isotope distribution in the western North Atlantic: A comparison to the Pacific, *Deep sea Res.*, 37, 5, p.795-808.
- Lao, Y., Anderson, R.F., Broecker, W.S., Trumbore, S.E., Hofmann, H.J. and Wolfli, W. (1992) : Transport and burial rates of  $^{10}\text{Be}$  and  $^{231}\text{Pa}$  in the Pacific Ocean during the Holocene period, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, p.173-189.
- Lao, Y., Anderson, R.F., Broecker, W.S., Hofmann, H.J. and Wolfli, W. (1993) : Particulate fluxes of  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ , and  $^{10}\text{Be}$  in the north-eastern Pacific Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p.205-217.
- 村山雅史・松本英二・中村俊夫・岡村 真・安田尚登・平 朝彦 (1993a) : 四国沖プストンコア試料を用いたAT火山灰噴出年代の再検討-タンデトロン加速器質量分析計による浮遊性有孔虫の $^{14}\text{C}$ 年代-. *地質学雑誌*, 10, 787-798.
- Stuiver, M. and Ostlund, G. (1980a) : GEOSECS Atlantic Radiocarbon. *Radiocarbon*, 22, p.25-45.
- Stuiver, M. and Ostlund, G. (1980b) : GEOSECS Pacific Radiocarbon. *Radiocarbon*, 22, p.25-45.
- Stuiver, M. and Polach, H.A. (1977) : Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data. *Radiocarbon*, 22, p.355-363.
- Sharma, P., Mahannah, R., Moore, W.S., Ku, T.L. and Southon, J.R. (1987) : Transport of  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$ , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 86, p.69-76.
- Southon, J. R., Ku, T.L., Nelson, D.E., Reyss, J.L., Duplessy, J.C., Vogel, J.S. (1987) :  $^{10}\text{Be}$  in a deep sea core: implications regarding  $^{10}\text{Be}$  production changes over the past 420 ka, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 85, p.356-364.
- Prospero, J. M., Glaccon, R.A. and Nees, R.T. (1981) : Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America, *Nature*, 289, p.570-572.
- Uchida, M., Shibata, Y., Kawamura, K., Yoneda, M., Murai, H., Tanaka, A., Uehiro, T. and Morita, M. (2000) : Isolation of individual fatty acids in sediments using preparative capillary gas chromatography (PCGC) for radiocarbon analysis at NIES-TERRA. *Nuclear Instruments and Methods B*, 172, p.583-585.

KAWAHATA Hodaka (2000) : Paleo-environmental analysis using radiocarbon  $^{14}\text{C}$  using Accelerator Mass Spectrometry.

< 受付：2001年2月3日 >